

SÉRIE A, n° 1528

N° D'ORDRE : 2394

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jeanne FORET

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les combinaisons entre les sels de calcium
et les aluminates de calcium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

18 FEVR 1935

Soutenues le février 1935, devant la Commission d'examen

Président : M. PASCAL.

Examineurs : { M. GUICHARD.
M. DARMOIS.

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

1935



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, n° 1528

N° D'ORDRE : 2394

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jeanne FORET

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les combinaisons entre les sels de calcium
et les aluminates de calcium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le février 1935, devant la Commission d'examen

Président : M. PASCAL.

Examineurs : { M. GUICHARD.
 { M. DARMOIS.

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.	LESPIKAU.
	Rémy FERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . .	T	Chimie biologique.	A. DEBIERNE . .	Radioactivité.
M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DUFOUR . . .	T Physique (P. C. B.).
G. URBAIN . . .	T	Chimie générale.	L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND	T Botanique (P. C. B.)
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	M. JAVILLIER . .	Chimie biologique.
H. ABRAHAM . . .	T	Physique.	L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.
E. CARTAN . . .	T	Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY . .	Zoologie.
M. MOLLIARD . . .	T	Physiologie végétale.	F. PICARD . . .	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE . . .	T	Physiologie générale.	Henri VILLAT . .	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT . . .	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Ch. JACOB . . .	T Géologie.
A. COTTON . . .	T	Recherches Physique.	P. PASCAL . . .	T Chimie minérale.
J. DRACH . . .	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	M. FRÉCHET . . .	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY . .	T	Enseignement de Physique.	E. ESCLANGON . .	T Astronomie.
Charles PÉREZ . .	T	Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
Léon BERTRAND . .	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN . . .	T Mécanique physique et expérimentale.
N	T	Théories chimiques.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER . . .	T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER . . .	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD . . .	T	Biologie expérimentale.	De BROGLIE . . .	T Théories physiques.
M. GUICHARD . . .		Chimie minérale.	CHRÉTIEN . . .	Optique appliquée.
Paul MONTEL . . .	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. JOB	Chimie générale.
P. WINTREBERT . .	T	Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM . .	T	Botanique.	PRENANT	Zoologie.
O. DUBOSCQ . . .	T	Biologie maritime.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN . . .	T	Minéralogie.	COMBES	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . .		Pétrographie.	GARNIER	Calcul différentiel.
H. BÉNARD . . .	T	Mécanique expérimentale des fluides.	PÈRES	Mécanique des fluides.
A. DENJOY . . .	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL . . .	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD . . .	T	Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER	Physiologie générale.
Eugène BLOCH . .	T	Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT . . .	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT . . .		Physique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS . . .		Physique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
			CHAZY	Mécanique rationnelle.
			GAULT	Chimie (P. C. B.).
			CROZE	Physique.
			DUPONT	Chimie (P. C. B.).
			LANQUINE	Géologie.
			VALIRON	Mathématiques générales.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MONSIEUR HENRY LE CHATELIER

Hommage de respectueux dévouement.

MONSIEUR PAUL PASCAL

Hommage respectueux.

Recherches sur les combinaisons entre les sels de calcium et les aluminates de calcium

Introduction.



Le but de ces recherches est l'étude de l'hydratation des aluminates de calcium, soit en présence d'eau de chaux, soit en présence de sels de calcium, et la détermination de leurs combinaisons définies.

Ce travail qui vient à la suite de nombreuses recherches ne peut être envisagé indépendamment des résultats antérieurs. Son exposé comporte donc :

- 1° tout d'abord une étude historique de la question, et les conclusions auxquelles ont abouti les différents auteurs ;
- 2° l'étude de l'action de l'eau de chaux sur les aluminates de calcium, l'identification des aluminates de calcium hydratés ;
- 3° l'action des sels de calcium solubles sur les aluminates de calcium et l'étude des sels doubles qui résultent de leur combinaison. Cette partie, qui forme le sujet principal, a été envisagée avec quelques détails ;
- 4° enfin l'action des sels de calcium insolubles agissant par l'intermédiaire du sel soluble de sodium sur les mêmes solutions d'aluminates ;
- 5° la vérification des résultats antérieurs à l'aide des spectres X.

La conclusion met en évidence la filiation des hydrates obtenus, et la différence d'action sur les solutions d'aluminates de calcium, entre les sels solubles et les sels insolubles.

L'étude se termine par l'exposé des méthodes de recherches employées au cours de ce travail.

* * *

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne.

Je tiens à exprimer à Monsieur LE CHATELIER qui a inspiré ce travail, l'a encouragé de sa haute expérience, l'hommage respectueux de ma reconnaissance.

Je remercie bien vivement Monsieur PASCAL de son bienveillant accueil à son laboratoire, des conseils, de l'aide qu'il a bien voulu me donner. Je remercie également Monsieur DUPUY de l'aimable intérêt qu'il a témoigné à ce travail.

Je dois à tous mes camarades, l'agrément si précieux d'une atmosphère amicale; je remercie particulièrement Monsieur DELAVault pour son aimable complaisance, Monsieur BASSIÈRE à l'obligeance duquel je dois les clichés aux Rayons X.





Étude historique.

LES recherches scientifiques sur les ciments ne remontent pas à plus d'un siècle ; c'est à VICAT que revient le mérite des premières tentatives systématiques d'étude et d'amélioration.

Ce savant (1) démontra, en 1818, que les propriétés hydrauliques des ciments étaient dues à l'hydratation du mélange calciné de calcaire et d'alumine, puis il précisa (2) les conditions de fabrication des chaux hydrauliques. A sa suite, BERTHIER (3), RIVOT et CHATONNEY (4), FREMY (5), HELDT (6), MERCERON (7), admirent l'existence de composés définis, aluminates ou silicates, faisant prise au contact de l'eau.

La thèse de M. Henry LE CHATELIER (8), en 1887, marque une

(1) VICAT, *Recherches expérimentales sur les chaux de construction, les bétons et les mortiers ordinaires*. Paris, 1818.

(2) VICAT, *Résumé des connaissances positives actuelles sur les qualités, le choix et la convenance réciproque des matériaux propres à la fabrication des mortiers et ciments réfractaires*. Paris, 1828.

Nouvelles études sur les pouzzolanes artificielles... Paris, 1846.

Recherches statistiques sur les substances calcaires à chaux hydraulique et à ciment naturel. Paris, 1856.

(3) BERTHIER, *Ann. Mines* (1), 8, 483, 1883.

(4) RIVOT, *Ann. Mines* (5), 9, 505 ; RIVOT et CHATONNEY, *C. R.*, 60, 93, 1860.

(5) FRÉMY, *Recherches chimiques sur le ciment*. *C. R.*, 15, 1106, 1842.

(6) HELDT, *J. prakt. Ch.*, 94, 128, 202, 1853.

(7) MERCERON, *Assoc. franç.* Grenoble, 1885.

(8) H. LE CHATELIER, *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Thèse Paris, 1887.

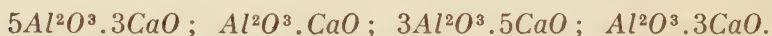
étape décisive dans la connaissance des corps hydrauliques. Il y donna la théorie cristalline de la prise et l'étude complète des silicates. Après ce travail, la question des silicates était définitivement résolue ; et les très belles recherches de RANKIN et WRIGHT (1) sur le système ternaire $SiO^2-Al^2O^3-CaO$, n'ont fait que confirmer les résultats de M. LE CHATELIER. L'étude des aluminates n'a pas été terminée par M. LE CHATELIER ; elle a, au contraire, servi de point de départ à de nombreux travaux ; mais cette question, malgré trente années de recherches diverses, soulève des problèmes encore très discutés.

Les points acquis sont les suivants :

Aluminates de calcium.

Les Composés anhydres sont maintenant bien connus, grâce aux travaux successifs de EBELMEN (2), SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (3), DUFAU (4), M. LE CHATELIER (5), M. NORTH (6), qui ont préparé des aluminates anhydres.

SHEPHERD et RANKIN (7) ont montré que la chaux ne peut se combiner à l'alumine à haute température que suivant les proportions :



Ces résultats ont été confirmés par les travaux postérieurs [RANKIN et WRIGHT (8), HANSEN, DYKERHOFF, ASHTON et BOGUE (9)].

(1) RANKIN et WRIGHT, *Amer. Journ. of Sc.* (4), 39, 1, 1915.

(2) EBELMEN, *Ann. Ch. Phys.* (3), 46, 196, 1856.

(3) SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Ann. Ch. Phys.* (3), 46, 196, 1856.

(4) DUFAU, *C. R.*, 131, 541, 1900.

(5) H. LE CHATELIER, *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Thèse Paris, 1887.

(6) NORTH, *Action de l'eau sur les aluminates de calcium*. Thèse Paris, 1909.

(7) SHEPHERD et RANKIN, *Americ. Journ. of Sc.*, 28, 293, 1909.

(8) RANKIN et WRIGHT, *Americ. Journ. of Sc.* (4), 59, 1, 1915.

(9) HANSEN, DYKERHOFF, ASHTON et BOGUE, *Journ. Phys. Chem.*, 31, 607, 1927.

Composés hydratés.

Les aluminates anhydres, en s'hydratant, donnent de nouveaux sels.

Au sujet de ces composés hydratés de profondes divergences subsistent ; les résultats se sont groupés, et entre chaque école de vives discussions se sont élevées. La difficulté d'obtenir ces corps à l'état de pureté, de bien définir leurs conditions de formation, rend la question délicate.

ALUMINATE TÉTRACALCIQUE.

M. LE CHATELIER a signalé pour la première fois l'aluminate tétracalcique, $Al^2O^3.4 CaO.12 H^2O$, qui se forme en présence d'excès de chaux. MM. NORTH(1) et LAFUMA(2) ont obtenu cet aluminate. M. LAFUMA le prépare en ajoutant un excès de chaux vive à une solution d'aluminate anhydre. Ce composé cède à l'eau 1 gr. 08 de chaux par litre, mais ne lui abandonne pas d'alumine.

En 1914, KLEIN et PHILLIPS (3) concluaient à l'inexistence de l'aluminate tétracalcique.

MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (4), avec une critique des méthodes de M. LAFUMA, ont nié également l'existence de ce composé. Ils admettent les aluminates polycalciques, obtenus en faisant agir de l'eau de chaux sur une solution d'aluminate de potassium, en présence de nitrate de calcium ; après identification des précipités, par dosage de l'alumine et de la chaux totale, ces auteurs concluent à la formation d'aluminates de composition variable et plus riches en chaux que l'aluminate tricalcique. On verra dans la suite de ce travail, que ces aluminates poly-

(1) NORTH, *Thèse Paris*, 1909.

(2) LAFUMA, *Thèse Paris*, 1925.

(3) KLEIN et PHILLIPS, *Bur. of Stand. Tech. Paper*, 43, 71, 1914.

(4) TRAVERS et SEHNOUTKA, *C. R.*, 187, 381, 1928 ; *Ann. Chim.* (10), 13, 253, 1930.

calciques peuvent être en réalité des mélanges d'aluminate et de nitro-aluminate de calcium.

Pourtant KÜHL (1) retrouve l'aluminate tétracalcique, cristallisé en octagones microscopiques dans le ciment. Et LANSING S. WELLS (2) indique que l'aluminate tétracalcique : $Al^2O^3.4 CaO$ $12 H^2O$, peut être formé par mélange d'aluminate de calcium quelconque et d'eau de chaux, en solution de *pH* supérieur à 12.

ALUMINATE TRICALCIQUE ET ALUMINATE BICALCIQUE.

Tous les auteurs reconnaissent l'existence d'un composé défini, soit bicalcique, soit tricalcique. Toutefois l'accord ne s'est pas fait sur la formule. Les partisans de l'aluminate tricalcique considèrent le bicalcique comme un mélange d'alumine et d'aluminate tricalcique, et réciproquement ceux de l'aluminate bicalcique peuvent voir dans le tricalcique un mélange d'aluminate bicalcique et d'aluminate tétracalcique ou de chaux. Toutes ces critiques sont autorisées par la difficulté d'obtenir le composé défini à l'état de pureté et de faire l'analyse immédiate du mélange.

ALUMINATE TRICALCIQUE.

RIVOT et CHATONNEY (3) ont admis l'existence de l'aluminate



et CANDLOT (4) celle de l'aluminate :



obtenus par simple hydratation de l'aluminate anhydre correspondant.

KLEIN et PHILLIPS (5) indiquent que l'hydratation des alu-

(1) KÜHL, *Zement*, 13, 362, 1924.

(2) LANSING S. WELLS, *Bur. of Standard. J. Research.*, p. 951, 1928.

(3) RIVOT et CHATONNEY, *C. R.*, 60, 993, 1860.

(4) CANDLOT, *Chaux et ciments hydrauliques*. Baudry, éd., Paris, 1898.

(5) KLEIN et PHILLIPS, *Bur. of Stand. Tech. Paper*, 43, 71, 1914.

minates anhydres conduit à l'aluminate tricalcique avec ou sans alumine libre. L'analyse du précipité d'aluminate tricalcique pur, après dessiccation sous vide sulfurique pendant 24 heures, leur a fait admettre la formule :



l'analyse après passage à l'étuve pendant 2 heures à 100° :



BATES (1), PULFRICH et LINK (2), retrouvent l'aluminate tricalcique dans l'hydratation des clinkers.

Les études de LANSING S. WELLS (3) sont en parfait accord avec les conclusions de KLEIN et PHILLIPS. L'action de l'eau sur l'aluminate anhydre tricalcique précipite l'aluminate tricalcique hydraté pur ; son action sur les autres aluminates a pour effet de précipiter un mélange d'alumine et d'aluminate tricalcique tandis que croît le *pH* de la solution.

PUCKALL (4) signale un aluminate tricalcique cubique à 6 molécules d'eau, stable au-dessus de 25°. THORWALDSON (5) a étudié cet aluminate cubique ainsi que les aluminates tricalciques hexagonaux qu'il obtient à 7,99, 8,42, 10,52, 10,88, 12,5 molécules d'eau.

Des hydrates fractionnaires de THORWALDSON, EITEL (6) ne retiennent que seuls ceux à 8, 10 et 12 molécules d'eau, dont il donne les chaleurs de dissolution.

Dans le but de reproduire les diverses formes d'hydroaluminates, MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (7) étudient le mélange des trois solutions : aluminate de potassium, eau de chaux, nitrate de calcium ; ils suivent la réaction du milieu en mesurant le *pH*. Ils aboutissent, pour un *pH* voisin de 11, à un mélange d'alumine et

(1) BATES, *Bur. of Stand. Tech. Paper*, 197, 1921.

(2) PULFRICH et LINK, *Kolloid. Z.*, 34, 117, 9, 1924.

(3) LANSING WELLS, *Bur. of Stand. Journ. of Research*, 951, 1928.

(4) PUCKALL, *Silicat. Z.*, 4, 72, 1914.

(5) THORWALDSON et GRACE, *J. Res.*, 1, 36, 1929.

(6) EITEL, *Zement*, 19, 394, 1930.

(7) TRAVERS et SEHNOUTKA, *C. R.*, 187, 381, 1928 ; *Ann. Ch.*, 10, 13, 25.

d'aluminate tricalcique ; pour un pH compris entre 11,57 et 11,62 à un hydrate cristallisé en aiguilles :



enfin pour une valeur de pH supérieure à 11,62, ils obtiennent des aluminates en sphérolithes, nommés par eux polycalciques, qui ont été mentionnés antérieurement. Il est d'ailleurs connu que dans toute cristallisation le pH de la solution et la présence d'impuretés peuvent faire varier la forme secondaire des cristaux.

ALUMINATE BICALCIQUE.

L'aluminate bicalcique a été obtenu par ALLEN et ROGERS (1) par action de l'aluminium à froid sur l'eau de chaux. L'analyse des lamelles hexagonales, après dessiccation sur le chlorure de calcium, a conduit à la formule :



MM. NORTH (2), MARTIN (3), PUCKALL (4), LAFUMA (5) ont retrouvé cet aluminate bicalcique; M. LAFUMA l'a étudié plus spécialement ; il a déterminé sa limite de décomposition dans l'eau.

KULH (6) dans l'étude de l'hydratation du ciment alumineux retrouve l'aluminate bicalcique.

AUTRES ALUMINATES.

Enfin M. ASSARSSON (7), étudiant méthodiquement l'hydratation des aluminates, retrouve tous les aluminates précédents, dont il donne les constantes optiques ; il trouve également un aluminate monocalcique que M. NORTH avait déjà signalé.

(1) ALLEN et ROGERS, *Amer. Chem. Journ.*, 24, 1900, 304.

(2) NORTH, *Thèse Paris*, 1905.

(3) MARTIN, *Monit. Scient.* (5), 225, 1915.

(4) PUCKALL, *Silicat. Z.*, 4, 72, 1914 ; 5, 95, 1914.

(5) LAFUMA, *Thèse, Paris*, 1915.

(6) KULH et BERGHEM, *Mitteilungen aus der Zem. techn. inst.* Berlin, 39, 1932 ; *Zement.*, 21, 547, 1932.

(7) ASSARSSON, *Z. anorg. Chem.*, 191, 333, 1930.

FRIEDEL (1) a obtenu encore un autre aluminat :



On peut grouper les résultats précédents et retenir de ces travaux :

- 1^o *l'existence possible d'un aluminat tétracalcique ;*
- 2^o *l'existence d'un aluminat, hexagonal, bicalcique ou tricalcique, suivant les auteurs.*
- 3^o *l'existence d'un aluminat tricalcique cubique.*

La diversité de ces résultats ne rendait pas inutile la reprise de quelques essais. Le premier objet de ce travail a donc été l'étude de l'action de l'eau de chaux sur les aluminates de calcium en solution. Le détail des expériences chimiques est donné au chapitre II, et la vérification aux rayons X au chapitre VI.

Ces expériences ont abouti à reconnaître l'existence de deux seuls aluminates définis :

- l'aluminat tricalcique cubique ;
- l'aluminat tétracalcique d'aspect hexagonal.

Aluminates de chaux complexes.

La combinaison de certains sels de calcium aux aluminates de calcium conduit à des sels doubles. On connaît le sulfo-aluminat de calcium et le chloro-aluminat de calcium.

SULFO-ALUMINATE DE CALCIUM.

L'action des eaux sulfatées sur le ciment fut d'abord étudiée par VICAT (2), puis par CANDLOT (3), M. LE CHATELIER (4) et BIED (5).

(1) FRIEDEL, *Bull. Soc. fr. Minér.*, 6, 121, 1903.

(2) VICAT, *Recherches sur les causes chimiques de la destruction des composés hydrauliques par l'eau de mer.*

(3) CANDLOT, *Ciments et chaux hydrauliques*, 331.

(4) H. LE CHATELIER, *Thèse, Paris*, 1887.

(5) BIED, *Ann. des Ponts et Chaussées*, 1902.

CANDLOT par action du sulfate de calcium sur l'aluminate de calcium, précipita un nouveau sel, cristallisant en aiguilles groupées en sphérolithes ; il attribua à ce composé la formule :



KLINKENBERG (1) crut obtenir trois nouveaux composés définis, en ajoutant à l'aluminate bicalcique 1, 2 ou 3 équivalents de gypse. Il obtenait au bout de six mois des précipités de formule :



Le second d'entre eux fut retrouvé par SCHOTT (2).

MICHAELIS (3) obtint bien le sel de CANDLOT, mais lui attribua la formule :



REBUFFAT (4) critiqua vivement les résultats de SCHOTT ; dans un premier travail, il indiqua la formation de deux sulfo-aluminates :



le premier obtenu à partir de l'aluminate tricalcique, le second de l'aluminate monocalcique ; mais dans un second travail, il revint sur ses premières conclusions pour ne plus admettre qu'un seul sulfo-aluminate qu'il crut être le sel de CANDLOT :



ceci en contradiction avec les résultats de MICHAELIS et de DEVAL.

DEVAL (5) avait obtenu pour ce sel desséché sur *Na Cl* :



(1) KLINKENBERG, *Dinglers Polytech. J.*, 249, 89, 1894.

(2) SCHOTT, *Tonind. Z.*, 18, 819, 1894.

(3) MICHAELIS, *Bull. Soc. Ind. Nat.*, 819, 1897.

(4) REBUFFAT, *Rend. Accademia delle Sc. Fisiche e Mat. di Napoli*, 8 à 10, 1896. ; *Cazz. Chim. Ital.*, 32, 158, 1902.

(5) DEVAL, *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 2, 96 et 789, 1901.

il signala ce résultat au cours d'un travail où il essayait également de montrer que la quantité de sulfate de calcium fixée par un ciment alumineux est supérieure à celle qui est nécessaire pour transformer toute l'alumine en sulfo-aluminate.

Les travaux de KLEIN et PHILLIPS (1) confirmèrent la formule de MICHAELIS et de DEVAL ;



MARTIN (2) en étudiant l'action des eaux plâtrées sur les ciments alumineux, obtint le sulfo-aluminate :

$2 \text{ Al}^2\text{O}^3 . 6 \text{ CaO} . 5 \text{ SO}^4\text{Ca} . 54 \text{ H}^2\text{O}$, après dessiccation sur le chlorure de calcium ;

$2 \text{ Al}^2\text{O}^3 . 6 \text{ CaO} . 5 \text{ SO}^4\text{Ca} . 13 \text{ H}^2\text{O}$, après passage à l'étuve à 100° ; et il obtint également des sulfo-aluminates moins riches en SO^4Ca .

Le sulfo-aluminate : $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3 \text{ SO}^4\text{Ca}$. *aq.* a été obtenu par M. LAFUMA (3) qui a tracé sa courbe de décomposition dans l'eau, dans l'eau de chaux, et dans des solutions de SO^4Ca .

Dans un travail très complet, LERCH, ASHTON et BOGUE (4) étudièrent les conditions de formation du sulfo-aluminate :



ils indiquèrent à côté de ce sel connu, un autre sulfo-aluminate :



ce nouveau sel serait obtenu par mélange d'une solution de SO^4Ca et du filtrat provenant d'une précipitation préalable d'aluminate de calcium. M. TRAVERS (5) rapporte que ce composé précipiterait dans des solutions de *pH* 14 ; un tel *pH* serait obtenu par addition d'une quantité convenable de soude.

D'après SHELTON (6), les sulfates de sodium et de magnésium

(1) KLEIN et PHILLIPS, *Techn. Pap. of Bur. of Stand.*, 43, 1914.

(2) MARTIN, *V^e Congrès Ch. appl.*

(3) LAFUMA, *Thèse*, 1925.

(4) LERCH, ASHTON et BOGUE, *Bur. of St. Research. Pap.*, 54, 719, 1929.

(5) TRAVERS, *IX^e Congrès int. de Chimie pure et appliquée*, 1934.

(6) SHELTON, *Ind. and Eng. Ch.*, 17, 12, 1267, 1925.

réagissent en présence de chaux sur tous les aluminates de calcium, pour former le sulfo-aluminate, dont il donne les constantes optiques.

MM. TRAVERS et SENOUTKA (1) ont abouti au sulfo-aluminate de CANDLOT, avec $31 H^2O$, très peu soluble en milieu alcalin.

Le sulfo-aluminate existe dans les ciments sursulfatés. M. E. DUPUY (2) a exposé les travaux relatifs au sulfo-aluminate dans ces ciments.

CHLORO-ALUMINATE DE CALCIUM.

CANDLOT (3) avait signalé la formation probable d'un chloro-aluminate de calcium, au cours d'une étude sur l'attaque du ciment par les solutions concentrées de chlorure de calcium.

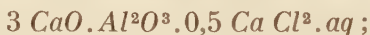
C'est FRIEDEL (4) qui a isolé ce composé :



en chauffant dans un tube platiné un mélange de chaux et de chlorure d'aluminium ; il en a fait l'étude minéralogique.

L'étude de ce composé fut ensuite quelque temps abandonnée.

Cependant, POIRSON (5) étudiant l'action des solutions de chlorure de sodium sur le ciment, obtint cristallisé le corps :



M. LAFUMA (6) a préparé le chloro-aluminate en faisant agir des solutions de chlorure de sodium et d'eau de chaux, sur une solution d'aluminate ; l'analyse du précipité après dessiccation sur le chlorure de sodium a conduit à la formule :



LANSING S. WELLS (7) retrouve le composé de FRIEDEL à $10 H^2O$ par action soit du chlorure de calcium soit du chlorure

(1) TRAVERS et SEHNOUTKA, *Ann. Ch.* (10), 13, 324, 1930.

(2) E. DUPUY, *IX^e Congrès int. de Chimie pure et appliquée*, 1934.

(3) CANDLOT, *Bull. Soc. d'Encouragement*, p. 682, 1890.

(4) FRIEDEL, *Bull. Soc. Minéralogie*, 20, 122, 1897.

(5) POIRSON, *Le Ciment*, 6, 108, 1910.

(6) LAFUMA, *Thèse, Paris*, 1925.

(7) LANSING WELLS, *Bur. of Stand. J. Research*, 951, 1928.

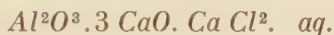
de sodium sur les aluminates de calcium en solution ; il l'obtient également par action de l'eau de chaux sur le chlorure d'aluminium.

Enfin MM. TRAVERS et SENOUTKA (1), n'ayant obtenu que des précipités mal définis, émettent des doutes sur l'existence de ce sel double.

On admet généralement pour le sulfo-aluminate de calcium l'une des deux formules :



et pour le chloro-aluminate, la formule :



tous les auteurs ne retrouvent pas tout le chlorure de calcium.

Pour légitimer tant de résultats divers, M. LAFUMA (2) a essayé d'établir une analogie entre les aluminates simples et complexes et les zéolithes, et d'expliquer par là les différences des résultats et plus spécialement les écarts de la teneur en eau.

Objet de ce travail.

On pouvait prévoir que les résultats obtenus avec le sulfate de calcium et le chlorure de calcium s'étendraient à d'autres sels de calcium. Une étude d'ensemble de ce sujet ouvrirait un domaine de recherches étendu. L'objet principal de ce travail a été l'étude des combinaisons entre les sels de calcium et les aluminates de calcium en solution.

Tous les sels de calcium solubles ont donné des composés d'addition avec l'aluminate tricalcique, de formules bien définies, analogues soit au chloro-aluminate de calcium, soit au sulfo-aluminate de calcium. Ces sels doubles se décomposent dans

(1) TRAVERS et SENOUTKA, *Ann. Ch.* (10), 13, 302, 1930.

(2) LAFUMA, *Rev. des Mat. de construction*, 1931, 1, 45, 485.

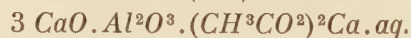
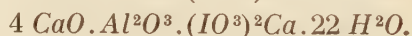
l'eau. Leur hydrolyse aboutit à un équilibre univariant. L'étude des différents systèmes univariants possibles a conduit à reconnaître l'existence d'aluminates simples parmi les phases solides.

On a vu, au paragraphe précédent, que l'existence des aluminates tricalcique cubique et tétracalcique d'aspect hexagonal, avait été préalablement vérifiée.

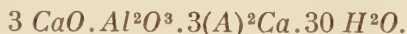
Les résultats précédents ont été contrôlés et parfois précisés par l'analyse aux rayons X.

Enfin j'ai étudié l'action, sur les aluminates en solution, des sels insolubles de calcium, par l'intermédiaire du sel soluble de sodium, en présence d'eau de chaux. J'ai constaté que cette action, au lieu d'aboutir à un sel double, décomposait l'aluminate avec formation privilégiée du sel de calcium.

Après mes premières publications sur les sels doubles, MM. FORSEN (1) et MYLIUS (2) ont retrouvé les nitro, chloro, bromo, iodo, chromo-aluminates de calcium. M. FORSEN explique leurs formules par la théorie des coordinations de WERNER. Il signale également les sels doubles avec le chlorate, l'iodate, et l'acétate de calcium, auxquels il attribue les formules :



J'ai formé, au contraire, avec les mêmes sels de calcium, des sels doubles du type :



où (A) représente un radical acide monovalent. Le détail de ces questions sera discuté au cours de ce travail.

(1) FORSEN, *Zement.*, 22, 73, 87, 100, 1933.

(2) MYLIUS, *Über die Calciumaluminathydrate und deren Doppelsatze. Akademische Abhandlung im Druck Acta Acad. Aboensis*, 1933.



II

Essais d'identification des aluminates de calcium.

La décomposition des sels doubles conduit à des aluminates simples. L'action de l'eau de chaux sur les aluminates de calcium en solution doit donc tout naturellement être envisagée au début de cette étude. Les expériences exposées ci-après ont pour objet de déterminer les composés susceptibles de se former par précipitation des solutions d'aluminate en présence de quantité croissante d'eau de chaux et en présence de chaux solide.

D'après les résultats précédents, il devait se former dans le premier cas et jusqu'à une concentration limite en chaux, un aluminate hydraté hexagonal, bicalcique ou tricalcique selon les auteurs. En présence de chaux solide ou d'un grand excès d'eau de chaux saturée, il pouvait se former de l'aluminate tétracalcique. Enfin tous les aluminates, qui précipitent à l'état hexagonal ou pseudo-hexagonal, se transforment sous l'influence du temps ou d'une élévation de température, en aluminate tricalcique cubique.

J'ai essayé de retrouver ces différents aluminates.

RECHERCHE DES ALUMINATES HEXAGONAUX.

La méthode employée, pour obtenir l'aluminate hexagonal, soit bicalcique, soit tricalcique, a été celle de M. LAFUMA par mélange de deux solutions :

1^o solution d'aluminate de calcium.

2^o eau de chaux.

La recherche de l'aluminate tétracalcique a également été effectuée par cette même méthode. Bien qu'on se trouve parfois en présence de chaux solide, l'emploi de solutions limpides est préférable à l'addition de chaux solide ; elles permettent l'analyse du précipité d'aluminate sans risque d'erreur dû à la présence de chaux solide. Cette méthode exige seulement l'emploi d'une quantité relativement grande d'eau de chaux.

Le tableau suivant groupe les résultats obtenus.

	Rapport moléculaire CaO/Al^2O^3 , dans les liqueurs initiales	Eaux-mères (en mol.)		Formule du précipité
		CaO (dissout)	Al^2O^3 (dissout)	
(1)	2,68			1,62 $CaO.Al^2O^3$ <i>aq</i>
(2)	3,3	0,00151	0,0082	2,12 —
(3)	4,04			2,45 —
(4)	4,56	0,008	0,00073	2,73 —
(5)	5,2	0,0096	0,000633	2,98 —
(6)	7,5		0,00060	3,46 —
(7)	11,44	0,0138	0,000233	3,91 —
(8)	14,1			4,1 —
(9)	20,4	0,0178	0,00014	4,008 —

ALUMINATE CUBIQUE.

Tous les précipités précédents se transforment plus ou moins complètement par chauffage en aluminate cubique ; en même temps leur composition se rapproche du tricalcique.

Exemples :

Essai 2. — Le précipité qui avait la composition



donne, après chauffage, un composé répondant à la formule :



on distingue nettement au microscope des cristaux cubiques.

Essai 3. — Le précipité de composition :



évolue après chauffage vers la composition :



Les auteurs qui ont étudié l'évolution des aluminates ont signalé l'instabilité particulière du tétracalcique.

Les résultats de ces expériences sur les équilibres entre chaux et alumine, ne permettent pas de conclure à l'existence d'un aluminate hexagonal, bicalcique ou tricalcique. Elles montrent au contraire que le rapport CaO/Al^2O^3 dans le précipité immédiat est fonction de ce rapport dans la liqueur initiale ; ceci jusqu'au précipité de composition $4 CaO.Al^2O^3.aq$. L'aluminate tétracalcique, qui marque la saturation de l'alumine par la chaux, est ainsi déterminé.

D'autre part, ces précipités évoluent, après chauffage, vers un aluminate tricalcique cubique.

On verra, à la fin de cette étude, que la vérification des corps aux rayons X a permis de conclure plus nettement : l'aluminate tétracalcique d'aspect hexagonal est le seul précipité immédiat qui existe bien défini. L'aluminate cubique tricalcique est également bien défini.

On admettra donc, dans la suite de ce-travail, deux aluminates hydratés : un aluminate tricalcique, un aluminate tétracalcique.



III

Etude des sels doubles.

L'existence du sulfo-aluminate de calcium et du chloro-aluminate de calcium, indiquait la possibilité de composés d'addition à base d'aluminate tricalcique. La substitution d'autres sels de calcium au sulfate ou au chlorure, devait conduire à des sels doubles analogues aux composés connus.

On pouvait même dire *à priori*, d'après les résultats obtenus dans l'étude de l'attaque des ciments alumineux par les eaux sulfatées, que certains d'entre ces sels comme le sulfo-aluminate, se forment facilement ; ils sont dans certaines conditions plus stables que les composés alumineux simples, puisqu'ils se substituent à eux quand intervient le troisième élément.

Des expériences qualitatives ont d'abord montré que le brome, l'iodure, le nitrate, le chromate et un certain nombre d'autres sels de calcium en solution, donnaient par mélange avec une solution d'aluminate de calcium, des composés cristallisés, où entraient la chaux, l'alumine et le sel de calcium.

Reprenant l'étude plus systématiquement, j'ai essayé de déterminer les conditions de formation du chloro-aluminate de calcium et du sulfo-aluminate de calcium, leur équilibre avec leurs constituants, puis à leur suite d'étudier les composés à base d'autres sels de calcium.

Le chloro-aluminate et le sulfo-aluminate de calcium, étant les types de deux séries de sels doubles bien distinctes, je vais décrire dans un premier chapitre le chloro-aluminate de calcium et les composés analogues, puis dans un second chapitre, le sulfo-aluminate et les composés analogues.

Je donnerai en détail la préparation du chloro-aluminate de calcium, les précautions à prendre, les tentatives pour obtenir d'autres chloro-aluminates. Je donnerai les seuls résultats pour les autres corps, étant entendu que les mêmes précautions, les mêmes conditions de précipitation doivent être remplies pour les autres sels doubles, et que les mêmes vérifications ont été faites.

SELS DE LA PREMIÈRE SÉRIE

Le chloro-aluminate de calcium peut être considéré comme le type le plus connu de cette série de sels doubles, qui résultent de la condensation d'une molécule d'aluminate tricalcique et d'une molécule de sel de calcium.

Chloro-aluminate de calcium.

La préparation du chloro-aluminate de calcium est faite à partir de trois solutions limpides :

- 1° une solution d'aluminate de calcium,
- 2° de l'eau de chaux titrée,
- 3° une solution de chlorure de calcium, *O, I N* environ ou plus concentrée, titrée également.

Le mélange en proportions quelconques de ces trois solutions aboutit généralement à un précipité de composition variable, contenant de l'aluminate de calcium, de l'alumine, et le sel double.

Ce n'est qu'après expériences que les conditions suivantes ont pu être énoncées.

CONDITIONS DE CONCENTRATION.

La précipitation du sel double pur exige un excès de chaux par rapport à la concentration théorique, parce que l'alumine

mise en liberté par la décomposition de l'aluminate tend à précipiter. Le rapport CaO/Al^2O^3 exprimé en molécules, doit être constamment supérieur à trois.

Elle exige également un grand excès de sel de calcium ; la concentration en chlorure de calcium doit être au moins triple des conditions théoriques. Le rapport $CaCl^2/Al^2O^3$ exprimé en molécules, doit être plus grand que trois.

CONDITIONS DE PRÉCIPITATION.

On mélange les trois solutions de façon à réaliser dans les eaux-mères les conditions énoncées ci-dessus. Il est préférable de verser l'aluminate dans le mélange d'eau de chaux et de chlorure de calcium ; l'inverse pourrait amener la formation d'un peu d'aluminate de calcium.

Pour obtenir un précipité bien cristallisé, il vaut mieux verser l'aluminate goutte à goutte, en agitant constamment le flacon. On peut encore mettre dans deux flacons de MARIOTTE, d'une part une solution de chlorure de calcium et d'eau de chaux, d'autre part une solution d'aluminate ; on réalise l'écoulement goutte à goutte dans un troisième flacon en réglant le débit des robinets de façon à ce que le mélange final ait à chaque instant les conditions précédentes. On obtient l'agitation par arrivée d'un courant d'air exempt de gaz carbonique, bulle à bulle, au sein du liquide. Ainsi la précipitation se fait-elle très lentement, dans un milieu constamment homogène ; elle aboutit à la formation de cristaux un peu plus volumineux que celle que donnerait un mélange rapide.

ASPECT DU PRÉCIPITÉ.

Le précipité de chloro-aluminate de calcium, comme celui de tous les sels doubles, est très différent des traînées soyeuses d'aluminate hexagonal. Les premières additions d'aluminate provoquent des volutes d'un blanc terne qui tombent peu à peu au fond du flacon, pour donner au bout de quelques heures, un précipité réduit, bien cristallisé.

Au microscope, on observe des cristaux en aiguilles, groupés en épis ou en sphérolithes. Tous les aluminates, lorsqu'ils sont bien cristallisés, présentent cet aspect.

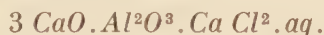
AUTRE MODE DE FORMATION.

On peut également obtenir le chloro-aluminate de calcium à partir d'une solution de chlorure d'aluminium à laquelle on ajoute de l'eau de chaux. Cette méthode toutefois n'est pas généralisable, et devient d'une application plus difficile lorsqu'il s'agit de sels doubles exigeant pour leur formation une grande quantité relative de sel de calcium. Pour éviter l'excès d'alumine et favoriser la précipitation du sel double, on peut bien ajouter un excès d'eau de chaux ; mais on se trouve tout de même généralement en présence d'une quantité insuffisante de sel de calcium. La méthode précédemment décrite, à partir des solutions d'aluminate, paraît préférable ; elle a l'avantage de ne mettre en jeu que des solutions dont les constituants sont faciles à équilibrer les uns par rapport aux autres.

ANALYSE DU PRÉCIPITÉ.

Après filtration sur trompe à vide, le précipité est fortement essoré, mais non lavé. En effet l'eau décompose tous les aluminates, et les réactifs organiques pourraient également les altérer.

On a analysé plusieurs précipités de chloro-aluminate de calcium par les méthodes précédemment indiquées, d'abord pour la composition globale, puis pour la teneur en eau de cristallisation. On a pu admettre la formule ;



d'accord avec FRIEDEL et LANSING S. WELLS.

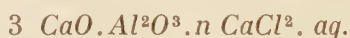
	1 ^{er} précipité		2 ^e précipité	
	Nombre de cm ³ versés (solutions 0,1 N)	Nombre de cm ³ calculé	Nombre de cm ³ versés (solution 0,1 N)	Nombre de cm ³ calculé
<i>Ca O</i>	13,1	13,2	21,6	21,45
<i>Al²O³</i>	13,3	13,2	21,3	21,45
<i>Ca Cl²</i>	4,6	4,4	7,3	7,15

L'eau de cristallisation a été calculée par différence, après dessiccation et analyse pondérale des mêmes précipités.

	Poids du sel desséché en gr.	Nombre de mol./100 trouvé	H ² O/mol. trouvé	Nombre de mol./100 calculé	H ² O/mol. théorique
1 ^{er} préc.....	0,6816	0,1205	10,33	0,1214	10
2 ^e préc.....	0,7210	0,1278	10,25	0,1285	10

RECHERCHE D'UN CHLORO-ALUMINATE CONTENANT PLUS DE 1 $Ca Cl^2$.

Lorsque la liqueur primitive n'est pas assez concentrée en chlorure de calcium pour donner le chloro-aluminate pur, le produit obtenu correspond à des formules :



où n est plus petit que 1

L'aspect du précipité, dès le mélange des solutions, révèle la présence d'aluminate de calcium mélangé au chloro-aluminate. Le coefficient n de la formule est trouvé d'autant plus grand, et par conséquent il y a d'autant plus de chloro-aluminate de calcium dans le précipité, que la solution est plus concentrée en chlorure de calcium. La proportion de chlorure de calcium dans la formule finale correspond donc à la concentration de la liqueur en chlorure de calcium. Ce fait a été reconnu précédemment par LANSING S. WELLS.

D'autre part, BECKMAN a signalé un chloro-aluminate de baryum de formule :



On peut se demander si par analogie, il n'existerait pas un chloro-aluminate de même forme, obtenu avec une liqueur ayant une concentration en chlorure de calcium assez élevée.

Voici quelques résultats, parmi les essais effectués :

Essais I, II et III.

1^o Représente l'analyse du précipité après simple essorage.

2° Représente l'analyse du précipité après absorption sur porcelaine poreuse.

		1 ^{re} analyse		2 ^e analyse		
	Liquueur-mère mol.-litre	Nombre de cm ³ versés	Proportion mol.	Nombre de cm ³ versés	Proportion mol.	
I	<i>Ca O</i>	0,0243	24,4	3,1	16,1	3
	<i>Al²O³</i>	0,00166	23,3	1	16	1
	<i>Ca Cl²</i>	1,557	25,4	3,3	5,6	1,05
II	<i>Ca O</i>	0,0100	15,3	3	9,5	3
	<i>Al²O³</i>	0,0018	15,3	1	9,3	1
	<i>Ca Cl²</i>	0,200	9,4	1,8	3,3	1,07
III	<i>Ca O</i>	0,0210	31,3	3	21,3	3
	<i>Al²O³</i>	0,0018	31,1	1	20,9	1
	<i>Ca Cl²</i>	1,044	15,2	1,46	8,2	1,17

On n'aboutit donc jamais qu'au chloro-aluminate à un *Ca Cl²*, et le composé de calcium correspondant au sel de baryum de BECKMANN n'a pu être obtenu.

La précipitation du chloro-aluminate de calcium pur exige une concentration relative en chaux et en chlorure de calcium supérieure aux conditions théoriques. Lorsque la concentration en Ca Cl² est insuffisante, on obtient le précipité : 3 CaO.Al²O³. n Ca Cl².aq., (où n<1), dans lequel la proportion en Ca Cl² est fonction de la concentration relative dans l'eau-mère. Le coefficient n est d'autant plus grand que la liqueur est plus concentrée en Ca Cl², mais n ne peut en aucun cas être supérieure à 1.

Le chloro-aluminate de calcium correspond à cette limite. Sa formule est : 3 CaO.Al²O³.Ca Cl².10 H²O.

ETUDE DE L'ÉQUILIBRE DU CHLORO-ALUMINATE DE CALCIUM AVEC SES CONSTITUANTS.

Le chloro-aluminate de calcium se décompose dans l'eau, en cédant à l'eau une partie de ses éléments. Il se décompose également dans les solutions de chaux ou de chlorure de calcium.

La décomposition du sel double dans l'eau, dans l'eau de chaux, et dans les solutions de chlorure de calcium, conduit à un

équilibre univariant. Le nombre des constituants indépendants étant 4 : CaO , Al^2O^3 , Ca Cl^2 , H^2O , le nombre total des phases doit être 5. Il y a la phase vapeur et la phase solution ; il y a donc trois phases solides.

Le résidu solide a été analysé ; la proportion moléculaire $\text{CaO}/\text{Al}^2\text{O}^3$ était comprise entre 3 et 4, et la proportion moléculaire $\text{Al}^2\text{O}^3/\text{Ca Cl}^2$ était supérieure à 1 ; ce résidu comprenait donc les phases solides : $\text{Al}^2\text{O}^3.4 \text{ CaO.aq.}$; $\text{Al}^2\text{O}^3.3 \text{ CaO.aq.}$; $3 \text{ CaO.Al}^2\text{O}^3.\text{CaCl}^2.\text{aq.}$

Il y a deux autres systèmes univariants possibles ayant pour phases solides :

1° : CaO ; $\text{Al}^2\text{O}^3.4 \text{ CaO.aq.}$; $3 \text{ CaO.Al}^2\text{O}^3.\text{CaCl}^2.\text{aq.}$

2° : Al^2O^3 ; $\text{Al}^2\text{O}^3.3 \text{ CaO.aq.}$; $3 \text{ CaO.Al}^2\text{O}^3.\text{CaCl}^2.\text{aq.}$;

On peut obtenir les mélanges correspondant à ces trois systèmes différents d'équilibre univariant. Pour les états du premier système, il suffit d'ajouter de la chaux solide à un mélange en proportions variables de solutions d'aluminate et de sel de calcium. Pour le second système, c'est au contraire l'alumine soluble, fraîchement précipitée, qu'on ajoute aux mêmes mélanges. Enfin le système III s'obtient très facilement en plaçant le sel double pur, dans des solutions de sel de calcium, dans l'eau, et dans de l'eau de chaux plus ou moins concentrée.

Si l'on fixe la quantité de chaux dans la solution, la concentration en sel de calcium est alors déterminée. Tous ces équilibres peuvent être rapportés aux variations de ces deux quantités.

J'ai dosé la quantité de chaux et de sel de calcium dans un certain nombre de liqueurs à l'équilibre. Les résultats sont représentés par les trois courbes correspondant aux trois systèmes univariants. Ces courbes sont les projections de celles que la troisième variable, l'alumine, situe dans l'espace. Elles ne se rencontrent pas.

Les expériences ont été faites à la pression atmosphérique et à la température ambiante du laboratoire. Les variations de température sont assez faibles pour n'avoir pas eu d'influence sensible sur l'équilibre du système.

Le tableau suivant donne les chiffres obtenus pour les trois systèmes d'équilibre du chloro-aluminate de calcium avec ses constituants, et la figure 1 les trois portions de courbe qui leur correspondent. Bien que les dosages aient été effectués par liqueurs titrées, les résultats sont donnés non en équivalents, mais en molécules par litre.

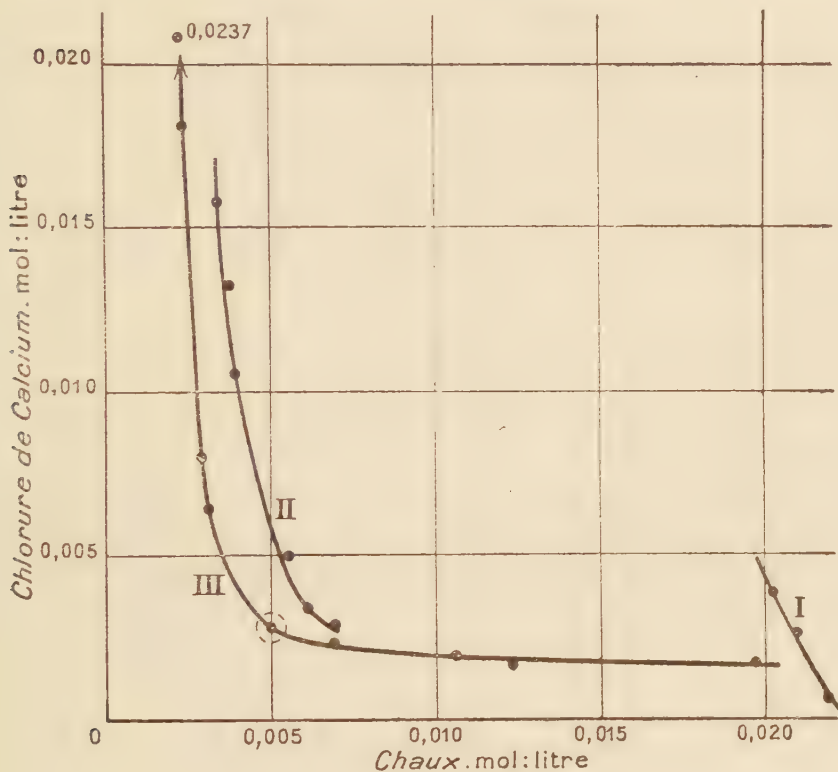


Fig. 1.

COURBE I. — Phases solides : CaO ; $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaCl}^2$.

CaO	0,02025	0,021	0,022
CaCl^2	0,00375	0,0025	0,0006
Al^2O^3	0,0001	0,00013	0,0001

COURBE II. — Phases solides : Al^2O^3 ; $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaCl}^2$.

CaO	0,0070	0,0061	0,0054	0,0040	0,0038	0,0033
CaCl^2	0,0027	0,0034	0,0050	0,0105	0,0133	0,0157
Al^2O^3	0,0041	0,0031	0,0026	0,0019	0,0019	0,0019

COURBE III— Phases solides : $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaCl}^2$.

Décomposition du sel double dans l'eau de chaux.

CaO	0,0197	0,0124	0,0106	0,0070
Ca Cl^2	0,0016	0,00176	0,0019	0,0022
Al^2O^3	0,0001	0,0002	0,00026	0,0009

Décomposition du sel double dans l'eau.

CaO	0,0050
Ca Cl^2	0,0028
Al^2O^3	0,0019

Décomposition dans des solutions de chlorure de calcium.

CaO	0,0032	0,0030	0,0023	0,0021
Ca Cl^2	0,0065	0,008	0,0180	0,0237
Al^2O^3		0,0011		0,0006

Ces courbes de systèmes univariants présentent un double intérêt, l'un théorique, l'autre pratique.

L'existence d'une courbe d'équilibre indique un composé défini, distinct d'un mélange d'aluminate de calcium et de sel de calcium. D'autre part ces courbes mettent en évidence la plus ou moins grande stabilité du sel. La courbe III marque la résistance du sel double aux solutions chargées de chaux ou de sel de calcium, notion qu'il est nécessaire de connaître pour l'emploi de ces sels comme constituants de certains ciments.

**Bromo-aluminate de calcium
et iodo-aluminate de calcium.**

La préparation du bromo et de l'iodo-aluminate de calcium est en tous points semblable à celle du chloro-aluminate de calcium ; les conditions de concentration des liqueurs-mères, pour obtenir le sel double pur, ne sont pas sensiblement différentes. Avec un excès de chaux sur les conditions théoriques, et le triple environ des conditions théoriques en Ca Br^2 et en Ca I^2 , on aboutit au sel double pur.

Les précipités présentent le même aspect et les mêmes formes cristallines que ceux de chloro-aluminate de calcium.

L'analyse des précipités a conduit à la même formule générale.

Pour le bromo-aluminate de calcium :



	1 ^{er} précipité		2 ^e précipité	
	Nombre de cm ³ versé	Nombre de cm ³ calculé	Nombre de cm ³ versé	Nombre de cm ³ calculé
<i>CaO</i>	17,6	17,5	21,1	21,15
<i>Al</i> ² <i>O</i> ³	17,45	17,5	21,2	21,15
<i>Ca Br</i> ²	5,85	5,83	7,3	7,05

Pour l'iodo-aluminate de calcium :



	Nombre de cm ³ versé	Nombre de cm ³ calculé
<i>CaO</i>	24,8	24,6
<i>Al</i> ² <i>O</i> ³	24,5	24,6
<i>Ca I</i> ²	8,2	8,2

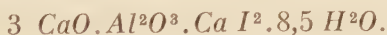
Seule l'analyse gravimétrique après dessiccation sur le chlorure de calcium jusqu'à poids constant a donné pour la teneur en eau de cristallisation des valeurs un peu plus faibles qui conduisent aux formules :

Bromo-aluminate de calcium :



	Poids du sel desséché en gr.	Nombre de mol/100 trouvé	H ² O/mol trouvé	Nombre de mol/100 calculé	H ² O/mol théor.
1 ^{er} essai.....	0,775	0,1216	9,33	0,1210	9,5
2 ^e essai	0,817	0,1270	9,7	0,1274	9,5

Iodo-aluminate de calcium :



	Poids du sel desséché en gr.	Nombre de mol/100 trouvé	H ² O/mol trouvé	Nombre de mol/100 calculé	H ² O/mol théor.
1 ^{er} essai.....	0,947	0,1318	8,65	0,132	8,5
2 ^e essai	1,142	0,1592	8,45	0,159	8,5

A mesure que le poids moléculaire augmente, les sels sont moins stables, et perdent plus facilement leur eau de cristallisation.

ETUDE DES ÉQUILIBRES UNIVARIANTS DU BROMO-ALUMINATE DE CALCIUM AVEC SES CONSTITUANTS.

COURBE I. — Phases solides : CaO ; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{Ca Br}^2$.

CaO	0,0215	0,0203	0,0192
Ca Br^2	0,0016	0,0051	0,0087

COURBE II. — Phases solides : Al^2O^3 ; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{Ca Br}^2$.

CaO	0,0067	0,0058	0,0052	0,0040	0,0031	0,0019
Ca Br^2	0,0029	0,0035	0,0050	0,0074	0,0124	0,0244
Al^2O^3	0,0034	0,0022	0,0020	0,0016	0,0011	0,0008

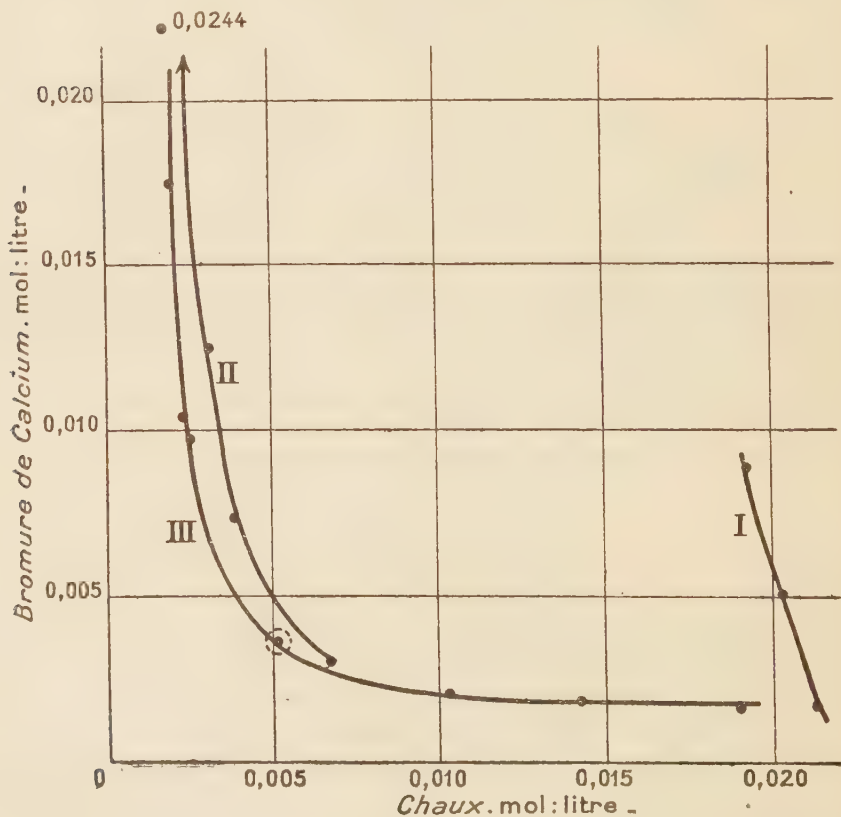


Fig. 2.

COURBE III. — Phases solides : $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$, Ca Br^2 .

Décomposition du sel dans l'eau de chaux.

CaO	0,0190	0,0141	0,0103
Ca Br^2	0,0017	0,0018	0,002
Al^2O^3	0,0004	0,0002	

Décomposition du sel dans l'eau.

CaO	0,0051
Ca Br^2	0,0035
Al^2O^3	0,002

Décomposition du sel dans des solutions de bromure de calcium.

CaO	0,0026	0,0024	0,0020	0,0012
Ca Br^2	0,0097	0,0105	0,0178	0,0032
Al^2O^3	0,0010	0,0009	0,0009	0,0005

ETUDE DES ÉQUILIBRES UNIVARIANTS DE L'iodo-ALUMINATE DE CALCIUM AVEC SES CONSTITUANTS.

COURBE I. — Phases solides : CaO ; $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{Ca I}^2$.

CaO	0,0216	0,0203	0,0194
Ca I^2	0,00172	0,0043	0,0081
Al^2O^3	0,0001	0,0001	0,0001

COURBE II. — Phases solides : Al^2O^3 ; $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{Ca I}^2$.

CaO	0,0075	0,0062	0,0051	0,0041	0,0038	0,0035	0,0025
Ca I^2	0,0027	0,0042	0,008	0,0109	0,0134	0,0165	0,026
Al^2O^3	0,004	0,0025	0,0027	0,0016	0,0013	0,0014	0,008

COURBE III. — Phases solides : $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$, Ca I^2 .

Décomposition du sel dans l'eau de chaux.

CaO	0,0173	0,0150	0,0127	0,0100
Ca I^2	0,0016	0,0017	0,0021	0,0021
Al^2O^3	0,0002	0,0003	0,0003	0,0004

Décomposition du sel dans l'eau.

CaO	0,0055
Ca I^2	0,003
Al^2O^3	0,0063

Décomposition dans des solutions d'iodure de calcium.

CaO	0,0048	0,0025	0,0023
Ca I^2	0,0072	0,0182	0,0269
Al^2O^3	0,0014	0,0010	0,0008

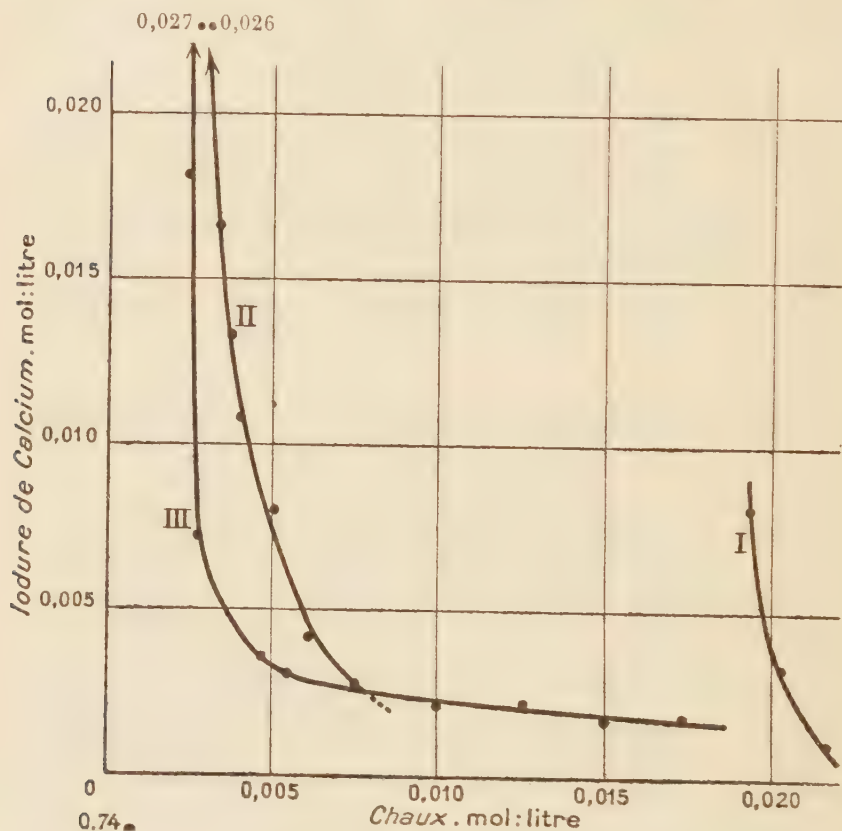


Fig. 3.

Nitro aluminate de calcium.

Le nitrate de calcium se combine également avec facilité aux aluminates de calcium en solution pour donner un sel double.

Comme pour le chloro-aluminate de calcium, la précipitation est rapide et abondante. Pour obtenir le sel double pur, les mêmes concentrations relatives en chaux et en sel de calcium

sont nécessaires. Le rapport moléculaire $\text{CaO}/\text{Al}^2\text{O}^3$ doit être supérieur à 3 ; le rapport moléculaire $(\text{NO}^3)^2\text{Ca}/\text{Al}^2\text{O}^3$ doit être également supérieur à 3.

On observe le même aspect de précipité mat en volutes, et au microscope, les mêmes dispositions cristallines.

Les analyses de précipités différents ont conduit à la formule :



	1 ^{er} précipité		2 ^e précipité		3 ^e précipité	
	Nombre de cm ³ versé	Nombre de cm ³ calculé	Nombre de cm ³ versé	Nombre de cm ³ calculé	Nombre de cm ³ versé	Nombre de cm ³ calculé
CaO	11,3	11,4	10,2	10,1	15,6	15,55
Al^2O^3	11,5	11,4	10,0	10,1	15,5	15,55
$(\text{NO}^3)^2\text{Ca}$ (1)	3,7	3,8	3,36	3,4	5,3	5,18

Pour obtenir l'eau de cristallisation, le précipité a été desséché sur le chlorure de calcium jusqu'à poids constant, et calciné. La perte au feu correspond au départ de N^2O^5 et de toute l'eau de cristallisation.

	Poids du sel desséché en gr.	Nombre de mol./100 trouvé	$\text{H}^2\text{O}/\text{mol.}$ trouvé	Nombre de mol./100 calculé	$\text{H}^2\text{O}/\text{mol.}$ théorique
1 ^{er} préc.	0,665	0,109	9,86	0,108	10
2 ^e préc.	0,722	0,119	9,6	0,117	10

La formule générale proposée ici :



a été retrouvée par M. FORSEN (2).

Des tentatives ont été faites pour obtenir un nitro-aluminate à plus de 1 $(\text{NO}^3)^2\text{Ca}$, comme pour le chloro-aluminate de calcium, et elles ont également échoué.

L'étude des systèmes univariants aboutit aux trois systèmes précédents et aux trois courbes donnant les teneurs en chaux et en nitrate de calcium de la solution.

(1) Le nombre de centimètres cubes trouvé en liqueur arsénieuse a été converti en nombre de centimètres cubes correspondant d'acide nitrique 0,1 N.

(2) L. FORSEN, *Zement.*, 22-73, 87, 100, 1933.

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES UNIVARIANTS DU NITRO-ALUMINATE
DE CALCIUM AVEC SES CONSTITUANTS.

COURBE I.— Phases solides : CaO ; $4 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . (\text{NO}^3)^2\text{Ca}$.

CaO	0,02246	0,0216	0,02028	0,0196
$(\text{NO}^3)^2\text{Ca}$	0,00041	0,0011	0,00305	0,0042

COURBE II. — Phases : Al^2O^3 ; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . (\text{NO}^3)^2\text{Ca}$.

CaO	0,0056	0,00475	0,0040	0,00378
$(\text{NO}^3)^2\text{Ca}$	0,0042	0,00608	0,00800	0,00420

COURBE III.— Phases solides : $4 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . (\text{NO}^3)^2\text{Ca}$.

Décomposition du sel double dans l'eau de chaux.

CaO	0,01725	0,01289	0,00850	0,00670	0,06090	0,0560
$(\text{NO}^3)^2\text{Ca}$...	0,00156	0,00177	0,00210	0,00256	0,00260	0,00286

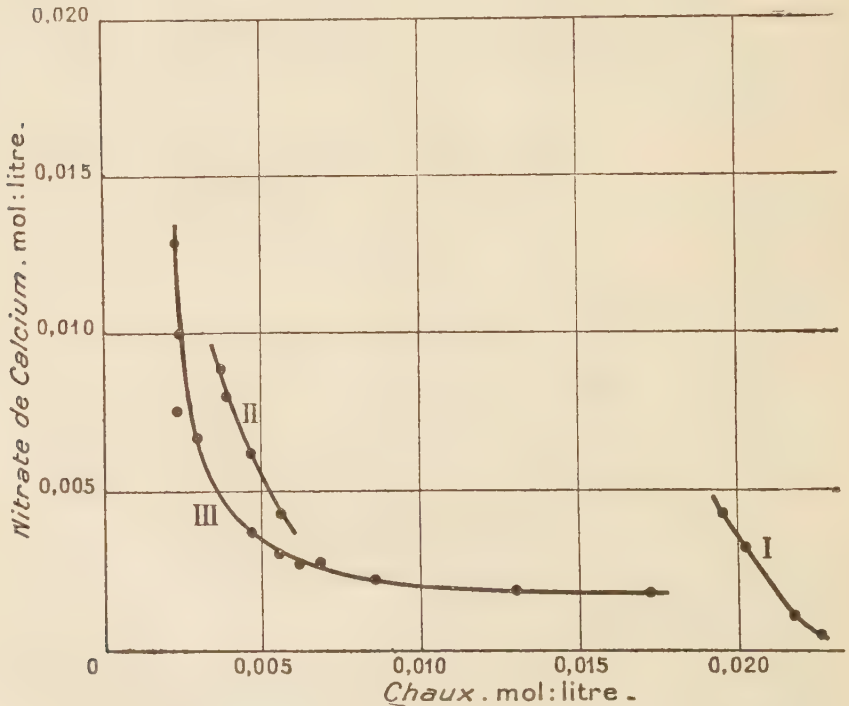


Fig. 4.

Décomposition du sel double dans l'eau.

CaO	0,0055
$(NO^3)^2Ca$	0,0029

Décomposition dans des solutions de nitrate de calcium.

CaO	0,00478	0,00289	0,00239	0,00240	0,00234
$(NO^3)^2Ca$	0,00260	0,00665	0,00756	0,0100	0,1274

Sel double avec le nitrite de calcium.

On obtient par mélange d'une solution de nitrite de calcium, d'eau de chaux, et d'une solution d'aluminate de calcium, un composé bien défini. Mais il exige pour sa formation, en même temps que la condition habituelle d'excès de chaux par rapport aux conditions théoriques, une concentration en sel de calcium bien supérieure à celle qui est nécessaire pour précipiter les sels précédents. Ce sel double a été obtenu pur avec une concentration de 0 mol. 05 de nitrate de calcium au litre, c'est-à-dire, dans les conditions réalisées ici, avec une concentration équivalent à plus de dix fois les conditions théoriques.

L'analyse volumétrique, puis l'analyse gravimétrique, après dessiccation sur le chlorure de calcium jusqu'à poids constant, ont conduit à la formule :



ANALYSE VOLUMÉTRIQUE :

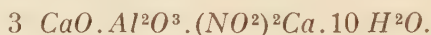
	Nombre de cm ³ versé	Nombre de cm ³ calculé
CaO	26,7	26,8
Al^2O^3	26,9	26,8
$(NO^2)^2Ca$ (1)	8,3	8,9

(1) Le nombre de centimètres cubes trouvé en liqueur de permanganate de potassium a été converti en nombre de centimètres cubes correspondant de NO^2H 0,1 N.

ANALYSE GRAVIMÉTRIQUE :

	Poids du sel d'esséché en gr.	Nombre de mol /100 trouvé	H ² O/mol. trouvé	Nombre de mol./100 calculé	H ² O/mol théorique
1 ^{er} préc.	0,2660	0,0448	10,67	0,0457	10
2 ^e préc.	0,2828	0,0484	10,02	0,0485	10

La formule trouvée :



est d'accord avec les résultats publiés par M. FORSEN.

Il n'a pas été possible pour ce sel double d'obtenir les courbes de systèmes univariants, parce que le sel s'oxyde en partie en donnant un peu de nitro-aluminate de calcium ; ceci justifie l'écart entre la formule théorique et le chiffre trouvé par l'analyse au permanganate de potassium.

Tous les aluminates complexes précédents, forment une série bien homogène, dont les formules analogues se vérifient les unes les autres. On peut admettre pour ces sels la formule générale :



où (A) est un radical acide, qui peut être Cl, Br, I, NO³, NO².

Ces sels doubles se forment facilement avec une concentration relativement faible en sel de calcium. Ils font prise au moment de leur formation.

La possibilité d'obtenir des courbes de systèmes univariants est encore un contrôle de leur existence. Ces courbes donnent une mesure de leur stabilité vis-à-vis des eaux chargées de chaux ou du sel de calcium correspondant.

Remarques.

Un fait à signaler dans la formation de tous ces sels doubles, est la grande netteté du radical alumineux $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$, dès que la condition d'excès de chaux par rapport aux conditions

théoriques est réalisée dans le mélange des liqueurs avant précipitation. L'analyse du précipité bien essoré ne donne aucun flottement à ce sujet.

On a vu au contraire, que dans la précipitation des aluminates simples, on n'obtient pas de composition immédiate répondant nettement à cette formule.

Il semble que la présence de sel de calcium amorce la réaction entre chaux et alumine et favorise la formation du groupement alumineux bien défini. Les sels peuvent ne pas être purs, c'est-à-dire le radical alumineux ne pas être saturé en sel de calcium, ce radical n'en existe pas moins nettement dans la formule du précipité, dès que la condition d'excès théorique de chaux dans la liqueur-mère est remplie, et l'on a toujours : $3CaO.Al^2O^3.n(A)^2Ca$, avec $n < 1$ pour les sels de cette série ($n < 3$ pour les sels de la 2^e série).

La formation facile et bien définie du groupement $3CaO.Al^2O^3$ en présence d'un sel de calcium est un fait en faveur de l'existence d'un aluminat tricalcique stable, dont la formation, on l'a vu, n'est pas immédiate dans les réactions entre chaux et alumine seules.

C'est sans doute sur l'observation précédente que s'est basé M. TRAVERS pour la préparation d'un aluminat tricalcique hexagonal, à partir d'aluminat de potassium, d'eau de chaux, en présence de nitrate de calcium.

Cette méthode, pour obtenir un aluminat de calcium pur, présente cependant un grave inconvénient. Le nitrate de calcium en effet lorsqu'il est en faible concentration, et que la chaux est également en faible concentration, n'intervient pas encore dans la précipitation. Mais dès que la concentration en chaux ou en nitrate de calcium augmente, on peut se trouver dans les conditions de précipitation du nitro-aluminat de calcium, ainsi que le fait prévoir l'étude précédente sur le nitro-aluminat de calcium. Lorsque le point représentant la concentration en chaux et en nitrate de calcium dans la liqueur, se trouve dans la concavité de la courbe III de décomposition du nitro-aluminat

de calcium, le nitro-aluminate précipite en même temps que l'aluminate de calcium.

Un aluminate répondant à la composition du tricalcique, ne peut être obtenu pur dans ces conditions, que dans un domaine très étroit, où la chaux est en quantité suffisante pour éviter la précipitation d'alumine, mais où elle n'est pas en trop grand excès pour favoriser l'introduction du nitrate de calcium dans le sel hydraté. La concentration du nitrate de calcium dans la liqueur doit être en tout cas toujours inférieure à la limite de décomposition dans l'eau du nitro-aluminate de calcium, c'est-à-dire inférieure à 0 mol. 0029 de nitrate de calcium au litre.

La structure de ces sels doubles, en vérifiant l'aluminate tricalcique, explique également la formule de l'aluminate tétracalcique.

Celui-ci peut se rattacher en effet à cette première catégorie de sels doubles : $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . (\text{A})^2\text{Ca}$, où le radical acide $(\text{A})^2$ est simplement remplacé par l'oxygène. Sans attacher à cette analogie l'importance d'une vérification expérimentale, elle permet cependant de confirmer les données antérieures.



IV

Etude des sels doubles.

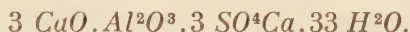
SELS DE LA DEUXIÈME SÉRIE

Le sulfo-aluminate de calcium est le représentant d'une autre série de sels doubles, à teneur trois fois plus élevée en sel de calcium.

Sulfo-aluminate de calcium.

ETAT NATUREL.

Le sulfo-aluminate de calcium est le seul aluminate complexe connu à l'état naturel. C'est l'ettringite (1) :



qui cristallise dans le système hexagonal. Ce minéral se présente en longues aiguilles prismatiques « qui peuvent atteindre jusqu'à 3 mm. de long sur 1/10 à 1/12 mm. de large ». Il est incolore, transparent, optiquement uniaxe négatif. Tous caractères qui l'identifient au sel de CANDLOT.

PRÉPARATION.

On a obtenu le sulfo-aluminate de calcium d'une façon à peu près analogue au chloro-aluminate de calcium, à partir d'une

(1) *Dana's system*, p. 976, 1892.

solution limpide d'aluminate de calcium, d'eau de chaux, et d'une solution de sulfate de calcium. Mais la formation du sulfo-aluminate pur exige une quantité plus élevée en sel de calcium. S'il suffit toujours d'un petit excès de chaux par rapport aux conditions théoriques, la concentration en sulfate de calcium dans ces conditions, doit être dix fois les conditions théoriques, c'est-à-dire 30 fois la teneur en alumine. Le sulfate de calcium étant peu soluble (2 gr. 016 par litre à 18°), une telle concentration relative exige une grande quantité de solution de sulfate de calcium. Aussi pour ne pas trop diluer la liqueur est-il préférable de dissoudre directement le sulfate de calcium dans l'eau de chaux.

Cette modification sera faite pour la préparation des autres sels doubles de cette série, qui exigent des concentrations élevées en sel de calcium.

Mais pour ne pas obtenir le sel double mélangé à l'aluminate tétracalcique, il faut se mettre en garde contre un trop grand excès de chaux ; cet excès s'introduit fatalement lorsqu'on emploie de l'eau de chaux saturée pour la dissolution d'un sel peu soluble. Si la concentration en chaux de la liqueur-mère atteint alors la quantité théorique de formation de l'aluminate tétracalcique, celui-ci peut précipiter de préférence au sel double ou simultanément avec lui. Cette modification de méthode exige donc en général l'emploi d'une eau de chaux très peu concentrée et soigneusement équilibrée par rapport à la quantité d'alumine apportée par la solution d'aluminate.

Le sulfo-aluminate de calcium se forme très rapidement dès les premières gouttes de solution d'aluminate, dans la liqueur sulfatée. Il présente le même aspect floconneux que les sels doubles précédents, mais il est plus lourd et tombe rapidement au fond du flacon. Les cristaux de sulfo-aluminate de calcium sont particulièrement beaux et le groupement en sphérolithes est très net.

PRÉPARATION A PARTIR DE SULFATE D'ALUMINE
ET D'EAU DE CHAUX.

La méthode de préparation à partir du sulfate d'alumine peut également être employée avec succès, grâce à la facilité de formation du sulfo-aluminate ; mais elle exige un grand excès de chaux. Il faut bien noter que tous les chiffres donnés pour les concentrations en sel de calcium dans la préparation des sels doubles purs, avec la méthode à base de solution d'aluminate, ne sont valables que pour une concentration en chaux légèrement supérieure aux conditions théoriques. Pour le cas où la concentration en chaux augmente, la concentration en sel de calcium peut diminuer, ce qui justifie pour la préparation du sulfo-aluminate l'emploi de la méthode au sulfate d'alumine.

Dans la préparation, par cette méthode, de certains sels moins stables que le sulfo-aluminate de calcium, la concentration en chaux serait limitée par la possibilité d'obtenir l'aluminate tétracalcique. Pour ces sels, la concentration en chaux ne doit pas atteindre dix fois les conditions théoriques.

ANALYSE DU PRÉCIPITÉ.

L'analyse des précipités saturés en sulfate de calcium a conduit à la formule bien connue :



et conforme aux résultats de MM. MICHAELIS, DEVAL, LAFUMA et LERCH, ASHTON et BOGUE.

	Nombre de cm ³ 0,1 N (versés)	Nombre de cm ³ 0,1 N (calculé)
<i>CaO</i>	18,3	18,425
<i>Al²O³</i>	18,55	18,425
	Poids de <i>SO⁴Ba</i> (trouvé)	Poids de <i>SO⁴Ba</i> (calculé)
<i>SO⁴Ca</i>	0,213	0,2146

Le précipité a été desséché sur le chlorure de calcium jusqu'à poids constant.

Poids du sel desséché	Nombre de mol./100 trouvé	H ² O mol. trouvé	Nombre de mol./100 calculé	H ² O mol. théorique
0,6015	0,04931	29,86	0,04938	30

EQUILIBRE DU SULFO-ALUMINATE DE CALCIUM AVEC SES CONSTITUANTS.

La décomposition du sulfo-aluminate de calcium dans l'eau, l'eau de chaux, et les solutions de sulfate de calcium, conduit comme celle des sels doubles de la première série, à un système univariant. Les deux autres systèmes univariants comportent également les mêmes phases solides.

Les dosages de chaux et de sulfate de calcium effectués dans les liqueurs à l'équilibre ont conduit aux résultats suivants :

COURBE I. — La Courbe I (Phases solides : CaO ; 4 $CaO.Al^2O^3$; 3 $CaO.Al^2O^3.3 SO^4Ca$), n'a pu être tracée. Le sel est stable en présence d'eau de chaux saturée.

COURBE II. — Phases solides : Al^2O^3 ; 3 $CaO.Al^2O^3$; 3 $CaO.Al^2O^3$; 3 SO^4Ca .

CaO	0,007	0,005	0,0046	0,004	0,0004	0,0002
SO^4Ca	0.	0.	0.	0.	0,000526	0,001348
Al^2O^3	0,006	0,0055	0,0011	0,0007		0,00033

COURBE III. — Phases solides : 4 $CaO.Al^2O^3$; 3 $CaO.Al^2O^3$; 3 $CaO.Al^2O^3.3 SO^4Ca$.

Décomposition du sel dans l'eau de chaux.

CaO	0,0233	0,0074	0,00325
SO^4Ca	0	0,000504	0,000925
Al^2O^3	0,0002	0,00013	0,00013

Décomposition du sel double dans l'eau.

CaO	0,0004
SO^4Ca	0,00267
Al^2O^3	0,00016

Décomposition dans des solutions de sulfate de calcium.

CaO	0,00020	0,00015	0,00015	0,00010
SO^4Ca	0,00212	0,00872	0,01379	0,01794
Al^2O^3	0,00027	0,00020	0,00007	0,0001

Il faut noter la particulière stabilité du sulfo-aluminate de calcium qui se décompose très peu dans l'eau et pas du tout dans l'eau de chaux, même à faible concentration.

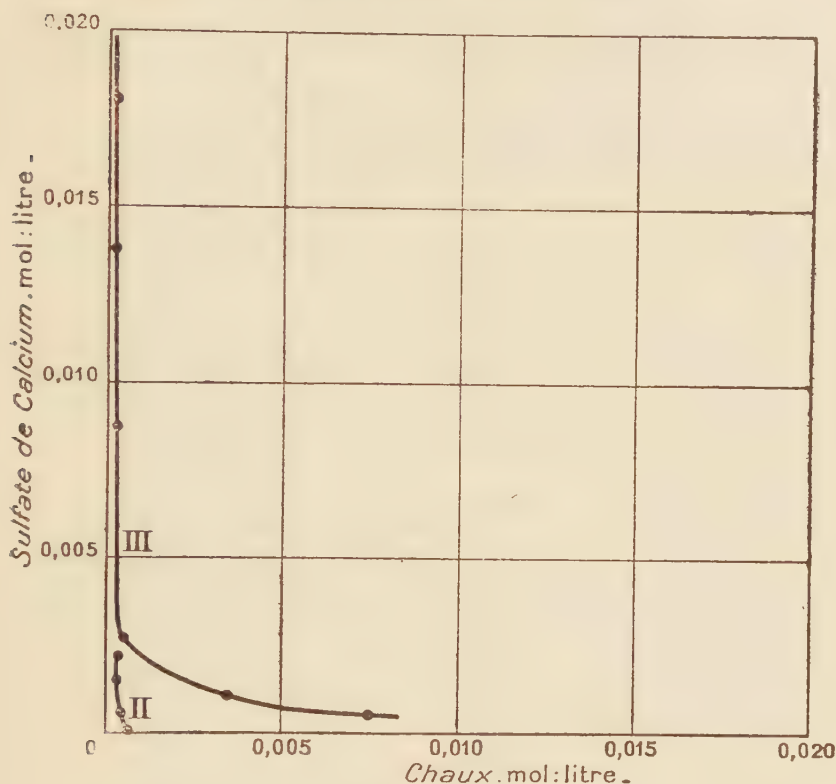


Fig. 5.

RECHERCHE DU SULFO-ALUMINATE A 1 SO^4Ca .

Les auteurs américains LERSH, ASHTON et BOGUE ont obtenu le sulfo-aluminate :



qui cristallise en tablettes hexagonales.

Ils indiquent qu'une haute teneur en chaux est la condition de

précipitation de ce nouveau sel. Leur méthode de préparation est la suivante : on mélange une solution d'aluminate à l'eau de chaux, on filtre, et à 500 cmc. du filtrat clair, on ajoute 200 cmc. de solution saturée de sulfate de calcium.

J'ai essayé d'obtenir ce sulfo-aluminate par cette méthode et j'ai analysé divers précipités :

Composition initiale (mol./litre) après mélange du filtrat et de la solution de SO^4Ca			Formule du précipité
CaO	Al^2O^3	SO^4Ca	
0,00544	0,00064	0,0029	2,3 $CaO.Al^2O^3.1,02 SO^4Ca$
			2,3 $CaO.Al^2O^3.2,2 SO^4Ca$

La précipitation préalable d'aluminate ne paraît pas nécessaire. On peut opérer directement le mélange des solutions en ayant soin de maintenir les mêmes conditions de concentration : un excès de chaux et très peu de sulfate de calcium dans la liqueur primitive.

Les essais suivants ont été faits dans le but de vérifier si la teneur en sulfate de calcium dans le précipité est bien simplement régie par la concentration relative en sulfate de calcium de la liqueur-mère, comme il a été trouvé pour les sels de la série précédente.

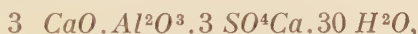
Composition initiale (mol./litre)			Formule du précipité
CaO	Al^2O^3	SO^4Ca	
0,01020	0,00327	0,00137	2,83 $CaO.Al^2O^3.0,74 SO^4Ca$
0,00985	0,00312	0,00197	2,80 $CaO.Al^2O^3.0,88 SO^4Ca$
0,01020	0,00327	0,00274	(3 $CaO.Al^2O^3$) 0,99 SO^4Ca
0,00985	0,00312	0,00236	(3 $CaO.Al^2O^3$) 1,18 SO^4Ca
0,00846	0,00111	0,00282	2,25 $CaO.Al^2O^3.1,28 SO^4Ca$
0,00846	0,00111	0,00352	3,02 $CaO.Al^2O^3.2,18 SO^4Ca$
0,00741	0,00077	0,00342	3,05 $CaO.Al^2O^3.2,34 SO^4Ca$

On obtient des précipités dont la teneur en sulfate de calcium dépend de la concentration relative par rapport à l'alumine du sulfate de calcium dans la liqueur primitive. Le composé à 1 SO^4Ca ne se forme pas dans ces conditions préférablement à d'autres.

Des auteurs ont précisé, d'autre part, que le sulfo-aluminate à 1 SO^4Ca , précipite en solution de pH 14. Un tel pH aurait été obtenu par addition de soude à la liqueur ; ceci correspond à une solution basique à peu près normale.

Cette concentration est très grande comparée à celle que donne l'emploi exclusif d'eau de chaux. En milieu aussi basique, il se forme non seulement de l'aluminate tétracalcique, mais la chaux elle-même précipite. On ne peut donc aboutir dans ces conditions qu'à un mélange de sulfo-aluminate, d'aluminate tétracalcique et de chaux. Ce sulfo-aluminate à 1 SO^4Ca a d'ailleurs l'aspect de l'aluminate tétracalcique ; ses constantes optiques seraient cependant différentes, mais la présence d'un peu de sulfo-aluminate en solution solide avec l'aluminate tétracalcique, peut être la cause de cet écart.

Il n'existe qu'un seul sulfo-aluminate :



qui exige pour sa précipitation une concentration en chaux supérieure aux conditions théoriques.

Au-dessous de cette limite, on obtient tous les mélanges possibles. Le composé à 1 SO^4Ca ne se forme pas préférablement à d'autres. La proportion en sel de calcium dans le précipité, jusqu'à formation du sulfo-aluminate pur, dépend, comme pour les sels de la 1^{re} série, de la proportion relative en sel de calcium dans la liqueur-mère.

Chromo-aluminate de calcium.

Ce sel est jaune. Il précipite généralement assez mal cristallisé. Pour obtenir des cristaux visibles au microscope, on doit effectuer la précipitation goutte à goutte, ou employer le système de mélange avec flacons de MARIOTTE précédemment décrit.

Le chromo-aluminate de calcium a été obtenu par la même méthode que les sels précédents. Mais il exige pour sa formation une concentration en chromate de calcium de 0 mol. 095 au litre, et une teneur 40 fois supérieure environ à celle de l'alumine, c'est-à-dire plus de 12 fois les conditions théoriques.

Les résultats des analyses ont permis d'établir pour le chromo-aluminate de calcium, une formule analogue à celle du sulfo-aluminate de calcium :



ANALYSE VOLUMÉTRIQUE :

	Nombre de cm ³ trouvé	Nombre de cm ³ calculé	Nombre de cm ³ trouvé	Nombre de cm ³ calculé
<i>CaO</i>	15,9	15,9	15,6	15,6
<i>CrO⁴Ca</i>	11,0	10,6	10,8	10,4

ANALYSE GRAVIMÉTRIQUE :

après dessiccation sur le chlorure de calcium :

Poids du sel desséché	Poids de Al^2O^3	Poids de Ca O	Nombre de mol./100 trouvé	H^2O /mol. trouvé	Nombre de mol./100 calculé	HO /mol. théor.
0 gr. 8694	0 gr. 0708	0 gr. 2306	0,0690	29,4	0,068	30

ETUDE DE L'ÉQUILIBRE DU CHROMO-ALUMINATE DE CALCIUM
AVEC SES CONSTITUANTS.

COURBE I. — Phases solides : CaO ; $4 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3 \text{ CrO}^4 \text{ Ca}$.

<i>CaO</i>	0,0424	0,0408	0,0390	0,0386
<i>CrO⁴Ca</i>	0,00772	0,02408	0,0649	0,0791

COURBE II. — Phases solides : Al^2O^3 ; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3 \text{ CrO}^4 \text{ Ca}$.

<i>CaO</i>	0,0070	0,0026	0,0014	0,0004
<i>CrO⁴Ca</i>	0,00218	0,00386	0,00816	0,01755

COURBE III. — Phases solides : $4 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3 \text{ CrO}^4 \text{ Ca}$.

Décomposition du sel double dans l'eau de chaux.

<i>CaO</i>	0,0168	0,0132	0,0044
<i>CrO⁴Ca</i>	0,0008	0,00126	0,0024

Décomposition du sel double dans l'eau.

<i>CaO</i>	0,0015
<i>CrO⁴Ca</i>	0,0033

Décomposition dans des solutions de chromate de calcium.

CaO	0,0006	0,0005	0,0003	0,0002
CrO ⁴ Ca	0,0116	0,0172	0,0196	0,0333

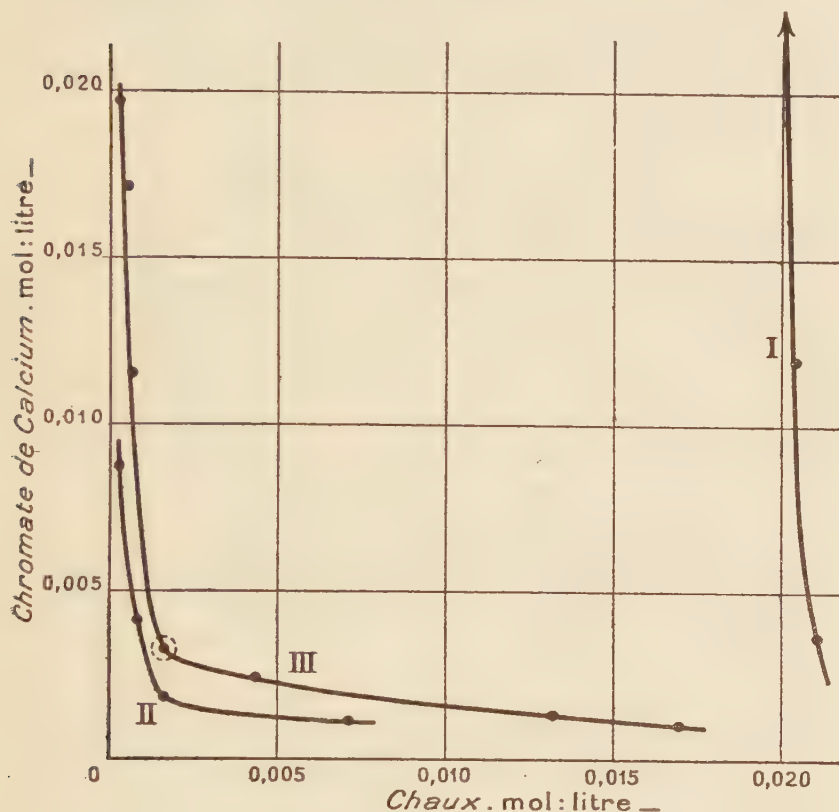


Fig. 6.

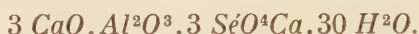
Sélénio-aluminate de calcium.

Le sélénio-aluminate de calcium est obtenu plus difficilement. Par la méthode habituelle, à partir de solution d'aluminate, avec la chaux en faible excès, il faut une concentration d'environ 0,32 mol. de séléniate de calcium au litre pour obtenir le sel double pur. Au-dessous de cette concentration, comme dans le

cas des autres sels, on obtient un mélange d'aluminate de calcium et de sel double.

Le précipité a un aspect gélatineux. Longtemps après sa précipitation, il cristallise mal, et se filtre difficilement. Les méthodes habituelles de précipitation lente n'améliorent pas sensiblement sa cristallisation. Cependant à l'analyse, le précipité est bien défini.

Sa formule :



a été établie par les analyses suivantes :

	Nombre de cm ³ versé	Nombre de cm ³ calculé
<i>CaO</i>	15,9	15,75
<i>Al</i> ² <i>O</i> ³	15,6	15,75
	En mol. trouvé	En mol. calculé
<i>SéO</i> ⁴ <i>Ca</i>	0,8	0,788

Après dessiccation sur le chlorure du calcium :

Poids du sel d'esséché	Nombre de mol./100 trouvé	H ² O/mol. trouvé	Nombre de mol./100 calculé	H ² O/mol. théorique
0 gr. 2816	0,02100	29	0,02063	30

ETUDE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE LE SÉLÉNIO-ALUMINATE DE CALCIUM ET SES CONSTITUANTS.

COURBE I. — Phases solides : *CaO* ; 4 *CaO* . *Al*²*O*³ ; 3 *CaO* . *Al*²*O*³ . 3 *SéO*⁴*Ca*

<i>CaO</i>	0,0218	0,0195	0,0188	0,0182
<i>SéO</i> ⁴ <i>Ca</i>	0,0061	0,0316	0,0520	0,1001
<i>Al</i> ² <i>O</i> ³	0,00018	0,00013	0,00013	0,00013

COURBE II. — Phases solides : *CaO* ; 4 *CaO* . *Al*²*O*³ ; 3 *CaO* . *Al*²*O*³ . 3 *SéO*⁴*Ca*.

<i>CaO</i>	0,0012	0,0004	0,0003	0,0002
<i>SéO</i> ⁴ <i>Ca</i>	0,004	0,0161	0,0630	0,1579
<i>Al</i> ² <i>O</i> ³	0,0008	0,0002	0,00013	0,00013

COURBE III. — Phases solides : 4 *CaO* . *Al*²*O*³ ; 3 *CaO* . *Al*²*O*³ ; 3 *CaO* . *Al*²*O*³ . 3 *SéO*⁴*Ca*.

Décomposition du sel double dans l'eau de chaux.

CaO	0,0158	0,0066
$SéO^4Ca$	0,0025	0,00504
Al^2O^3	0,0002	0,00033

Décomposition du sel double dans l'eau.

CaO	0,0005
$SéO^4Ca$	0,02101
Al^2O^3	0,00025

Décomposition dans des solutions de séléniate de calcium.

CaO ..	0,00035	0,00035	0,0002
$SéO^4Ca$..	0,133	0,145	0,2872
Al^2O^3 ..		0,0002	0,00023

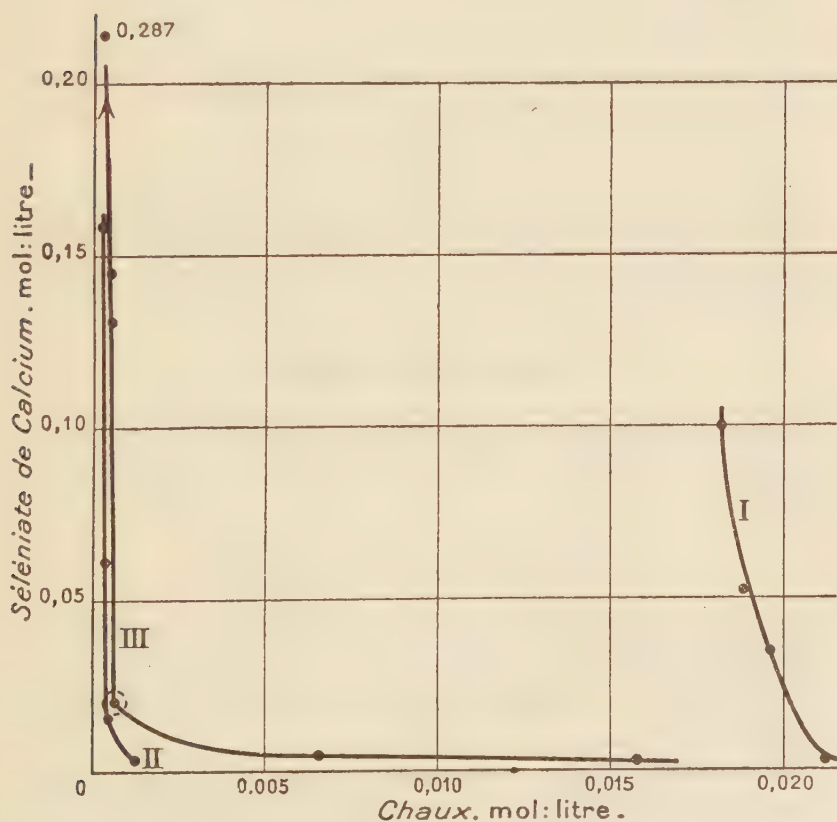


Fig. 7.

Permangano-aluminate de calcium.

Ce sel est violet. On l'obtient très facilement par la méthode ordinaire, avec une concentration en permanganate de calcium dans la liqueur, supérieure à 0,01 mol. au litre.

Les résultats de l'analyse volumétrique :

$(MnO^4)^2Ca$ (mol.)	CaO (Mol)
0,495	0,97

et de l'analyse gravimétrique, après dessiccation sur le chlorure de calcium :

Poids du sel desséché	Poids de Al^2O^3 + Poids de CaO	H^2O /mol.
0 gr. 4872	0 gr. 1354	26,2

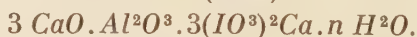
ont permis d'attribuer à ce composé une formule analogue à celle des autres sels de cette série.



Les courbes des équilibres entre le permangano-aluminate de calcium et ses constituants n'ont pu être établies par suite de l'instabilité du permanganate dans les conditions de l'expérience.

Autres sels doubles.

Des combinaisons peuvent également être obtenues avec le chlorate de calcium et l'iodate de calcium, donnant les sels doubles :



Le premier s'est formé pour une concentration de 0,82 mol. de chlorate de calcium au litre ; le second, très peu soluble, a pu être obtenu avec une liqueur contenant 0,0047 mol. d'iodate de calcium au litre.

M. FORSEN a trouvé pour le sel au chlorate un composé de la première série à $1(ClO^3)^2Ca$; et pour le sel à l'iodate le composé : $4 CaO.Al^2O^3.(IO^3)^2Ca.n H^2O$.

On peut penser que les concentrations en sel de calcium dans la liqueur primitive n'ont pas été suffisantes ; pour le sel à l'iodate, il est possible que la quantité de solution d'iodate de calcium n'ait pas été relativement assez grande, à cause de la faible solubilité de l'iodate de calcium, et qu'il se soit formé également par suite d'une grande quantité d'eau de chaux, de l'aluminate tétracalcique.

* * *

Sels doubles obtenus avec les sels organiques de calcium.

Les sels organiques de calcium, tout comme les sels minéraux, sont capables de se combiner aux aluminates, pour donner des sels doubles. Mais il est nécessaire de préciser quelques points spéciaux.

Le sel organique de calcium amène tout d'abord un retard marqué dans la précipitation. A concentration suffisante, il se forme un sel double. Mais le précipité est moins bien cristallisé que dans le cas de sels minéraux ; il se filtre lentement ; on n'observe pas au microscope les groupements en sphérolithes, mais seulement des cristaux allongés, sans ordre apparent.

D'autre part, la concentration nécessaire en sel de calcium est beaucoup plus élevée que dans le cas des sels minéraux. Elle croît à mesure que le poids moléculaire augmente et que la force de l'acide diminue.

Formio-aluminate de calcium.

Le premier terme de ces aluminates complexes à acide organique, est aussi le plus facile à obtenir. On peut le précipiter pur à partir des mélanges habituels d'aluminate de calcium, d'eau de chaux et d'une solution de formiate de calcium ayant une concentration de 0,4 mol. par litre. Mais avec des concentrations supérieures en formiate de calcium, le précipité obtenu est plus lourd et un peu mieux cristallisé.

L'analyse du précipité pur a bien donné la formule générale :



	Nombre de mol./100 trouvé	Nombre de mol./100 calculé
<i>CaO</i> totale	3,04	3,06
<i>Al</i> ² <i>O</i> ³	0,51	0,51
<i>H</i> . <i>COOH</i>	3,1	3,06

Le formio-aluminate est peu stable; il perd une partie de son eau de cristallisation sur le chlorure de calcium ou sur l'acide sulfurique. Pour déterminer avec exactitude l'eau de cristallisation, il a fallu suivre la déshydratation du sel double et tracer la courbe donnant le poids du sel en fonction du temps. Le sel perd d'abord l'eau d'absorption, puis il perd plus lentement l'eau de cristallisation. Cette différence se marque par le changement d'allure de la courbe. Le point de plus grande courbure donne le poids de sel hydraté, sans eau d'absorption.

Voici, avec trois points pris sur la plus grande courbure, les chiffres obtenus :

Poids du sel desséché	Nombre de molécules	<i>H</i> ² <i>O</i> /mol.
1 gr. 5264	0,001248	31,2
1 gr. 4654	»	28,5
1 gr. 4314	»	27

ETUDE DE L'ÉQUILIBRE DU FORMIO-ALUMINATE DE CALCIUM AVEC SES CONSTITUANTS.

La courbe I n'a pas pu être établie à cause de la facilité de décomposition du sel en liqueur très alcaline.

COURBE II. — Phases solides : Al^2O^3 ; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3(\text{H} . \text{CO}^2)^2\text{Ca}$.

<i>CaO</i>	0,0059	0,0056	0,0046	0,0025	0,0020	0,0020	0,0018
$\{ \text{H} . \text{CO}^2 \}^2\text{Ca}$.	0,0102	0,0134	0,0174	0,042	0,0774	0,0906	0,1158

COURBE III. — Phases solides : $4 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3(\text{H} . \text{CO}^2)^2\text{Ca}$.

Décomposition du sel double dans l'eau de chaux.

CaO	0,0114	0,0076
(H.CO ²) ² Ca.....	0,0157	0,0189

Décomposition du sel double dans l'eau.

CaO	0,0050
(H.CO ²) ² Ca.....	0,0197

Décomposition dans des solutions de formiate de calcium.

CaO	0,0038	0,0034	0,0024	0,0022
(H.CO ²) ² Ca.....	0,0309	0,0321	0,054	0,0882

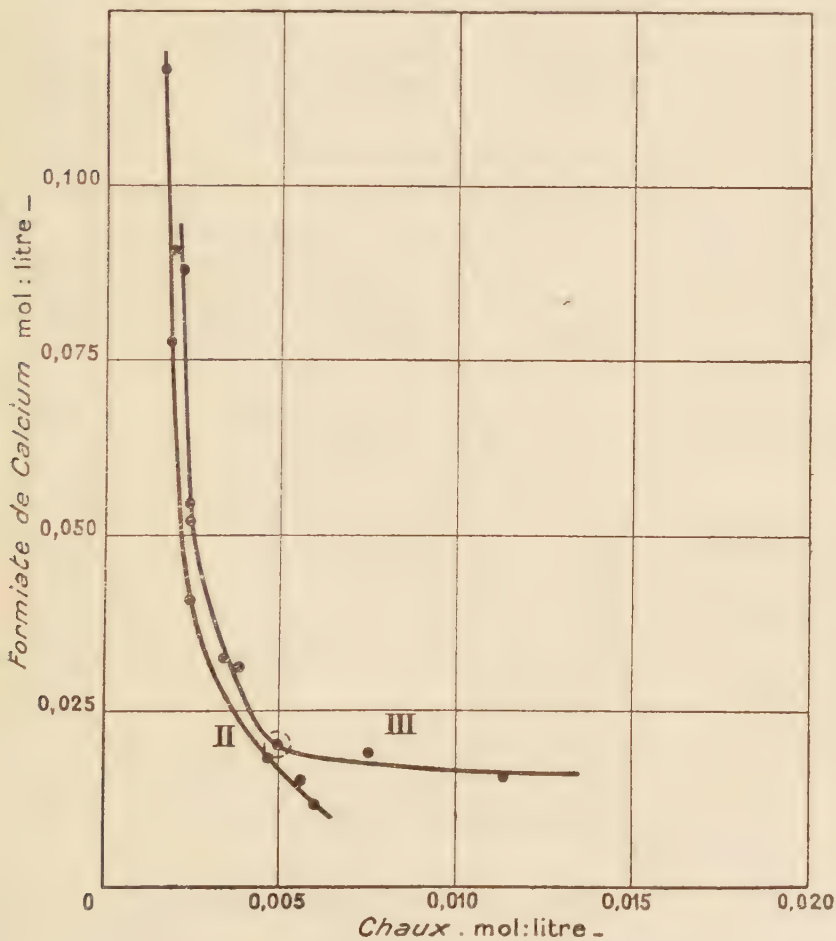


Fig. 8.

Acéto-aluminate de calcium.

Ce sel cristallise mal et absorbe facilement l'alumine. Il a pourtant été obtenu pur à partir de liqueurs ayant une concentration en acétate de calcium égale ou supérieure à 0,6 mol. au litre. L'analyse a conduit à la formule :



M. FORSEN a signalé un acéto-aluminate de calcium à une molécule de $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Ca}$. Il est possible que la liqueur-mère n'ait pas eu une assez forte concentration en acétate. Les cristaux de cet acéto-aluminate ressemblent à ceux des aluminates simples hexagonaux qui dans le cas de mélange avec d'autres sels imposent souvent leur forme cristalline.

Il ne m'a pas été possible de déterminer l'eau [de cristallisation de ce composé. Le sel est peu stable ; en atmosphère sèche, il perd progressivement l'eau d'absorption, puis l'eau de cristallisation et la courbe de déshydratation du sel en fonction du temps ne présente aucun changement d'allure appréciable.

ETUDE DE L'ÉQUILIBRE DE L'ACÉTO-ALUMINATE DE CALCIUM AVEC SES CONSTITUANTS.

COURBE I. — Phases solides. CaO ; $4\text{CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3\text{CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Ca}$.

CaO	0,0197	0,0184	0,0182	0,0174	0,0170
$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Ca}$	0,017	0,054	0,076	0,137	0,236

COURBE II. — Phases solides : Al^2O^3 ; $3\text{CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3\text{CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Ca}$.

CaO	0,0053	0,0033	0,0032	0,002	0,002
$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Ca}$	0,108	0,145	0,183	0,241	0,335

COURBE III. — Phases solides : $4 \text{CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Ca}$.

Décomposition du sel double dans l'eau de chaux.

CaO	0,0102	0,0086
$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Ca}$	0,038	0,044

Décomposition du sel double dans l'eau.

CaO	0,005
$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Ca}$	0,058

Décomposition dans des solutions d'acétate de calcium.

CaO	0,0013	0,0011	0,0010
$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Ca}$	0,188	0,327	0,398

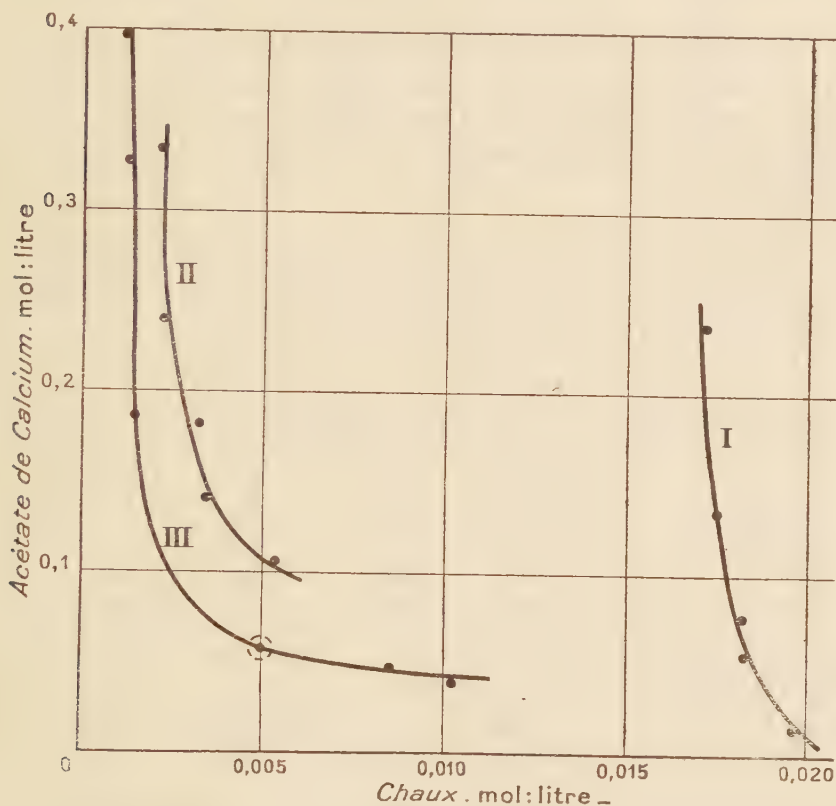


Fig. 9.

Propiono-aluminate de calcium.

Le propiono-aluminate de calcium est obtenu pur à partir d'une concentration dans les liqueurs de 0,8 mol. de propionate de calcium au litre. A plus faible concentration, le propionate de calcium retarde la précipitation de l'aluminate de calcium.

L'analyse a permis d'aboutir à la formule :



	Nombre de mol. (trouvé)	Nombre de mol. (calculé)
<i>CaC</i>	0,0007	0,00070
<i>CaO</i> totale.....	0,001425	0,00140
<i>Al²O³</i>	0,00021	0,000233

La dessiccation sur le chlorure de calcium ou sur l'acide sulfurique amène le départ de l'eau de cristallisation en même temps que de l'eau d'absorption. Comme pour l'acéto-aluminate de calcium, il n'a pas été possible de déterminer le poids exact de sel hydraté pur.

M. LAFUMA a comparé les aluminates aux zéolithes. Il semble que cette comparaison s'applique particulièrement à ces aluminates complexes à sel de calcium organique.

ETUDE DE L'ÉQUILIBRE DU PROPIONO-ALUMINATE DE CALCIUM AVEC SES CONSTITUANTS.

COURBE I. — Phases solides : *CaO* ; $4 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3 (\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Ca}$.

<i>CaO</i>	0,018	0,0175	0,0165	0,016
$(\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Ca}$	0,26	0,343	0,44	0,498

COURBE II. — Phases solides : Al^2O^3 ; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3 (\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Ca}$.

<i>CaO</i>	0,0028	0,0025	0,0020	0,0015
$(\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Ca}$	0,130	0,214	0,498	0,496

COURBE III. — Phases solides : $4 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$; $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3 . 3 (\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Ca}$.

Décomposition du sel double dans l'eau de chaux.

<i>CaO</i>	0,0145	0,008
$(\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Ca}$	0,026	0,031

Décomposition du sel double dans l'eau.

<i>CaO</i>	0,003
$(\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Ca}$	0,038

Décomposition dans des solutions de propionate de calcium.

CaO	0,00175	0,001	0,001	0,0005
$(C^2H^5CO^2)^2Ca$	0,076	0,181	0,33	0,745

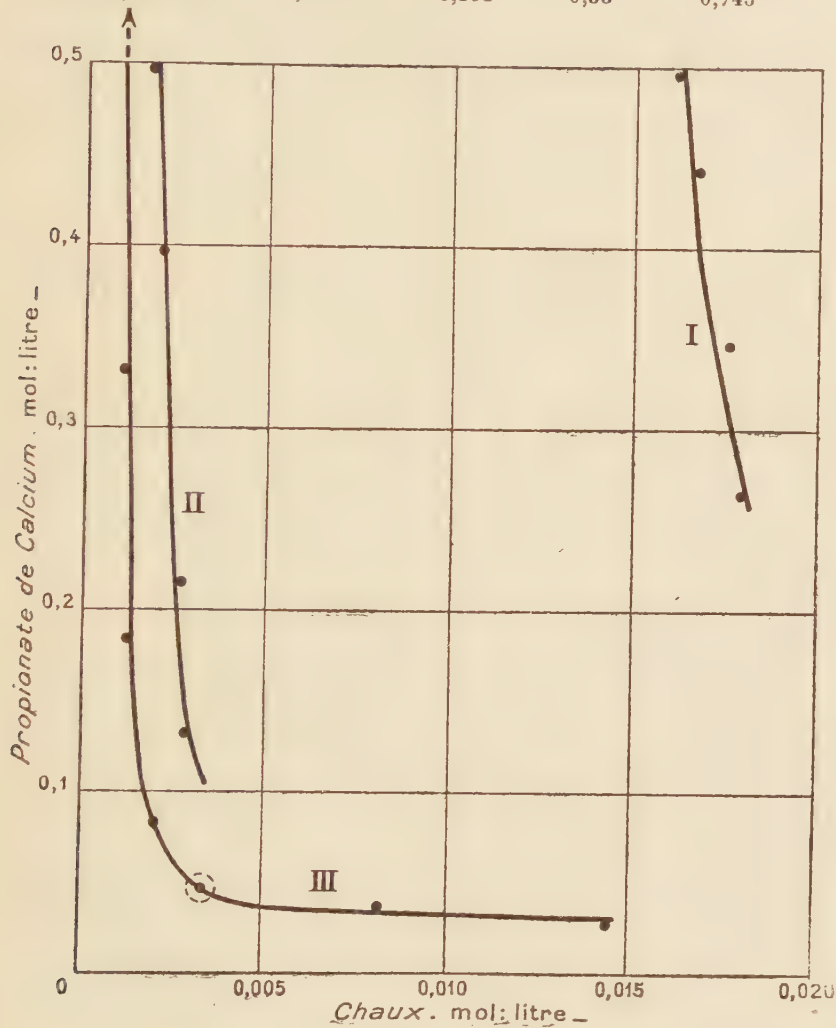


Fig. 10.

* * *

Les sels précédents, ayant pour type le sulfo-aluminate de calcium, forment une série homogène dont la formule générale est :



où le radical acide (A) peut être : $(SO^4)^{\frac{1}{2}}$, $(CrO^4)^{\frac{1}{2}}$, $(SéO^4)^{\frac{1}{2}}$, (MnO^4) , (ClO^3) , (IO^3) , $(H.CO^2)$, (CH^3CO^2) , $(C^2H^5CO^2)$.

L'étude de l'équilibre de ces sels avec leurs constituants conduit à envisager trois systèmes univariants distincts pour lesquels les courbes ont été tracées. La formation de ces sels doubles s'accompagne du phénomène de prise.

ACTION DES SELS DE CALCIUM PEU SOLUBLES

Avec certains sels de calcium peu solubles, sulfite, saccharate par exemple, je n'ai pu aboutir directement au sel double pur. La concentration du sel de calcium dans la liqueur est limitée par la solubilité. Si l'on essaye de remédier à cet inconvénient en employant une très grande quantité de solution de sel de calcium vis-à-vis des autres solutions, la solution-mère est trop diluée et aucune précipitation ne se produit.

Une autre méthode a été essayée ; on effectue le mélange de solution avec une quantité d'aluminate suffisante pour obtenir la précipitation ; il précipite un mélange d'aluminate de calcium et de sel double ; puis on place dans la liqueur un peu de sel de calcium, isolé du précipité d'aluminates, de façon à garder toujours la liqueur saturée en sel de calcium. On pouvait espérer que la liqueur ainsi régénérée, agirait de nouveau sur l'aluminate de calcium précipité et que par une série de décompositions et de recombinaisons successives on aboutirait enfin au sel double pur.

Des essais ont été faits avec le sulfite de calcium et le saccharate de calcium.

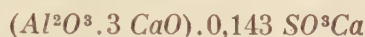
Action du sulfite de calcium.

On a appliqué la méthode précédente à deux mélanges de liqueurs à peu près identiques.

1^{er} flacon. — Analyse du précipité 24 heures après.

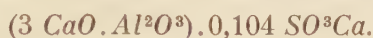
θ de la liqueur-mère = 0,007

Précipité :



2^e flacon. — Dans l'autre solution, on a suspendu par un fil de cuivre une petite quantité de sulfite de calcium enveloppé dans une étoffe légère. On a laissé agir pendant six mois la solution ainsi saturée sur le précipité qui s'était formé dès le début.

Après six mois le précipité avait la composition :



Il est possible qu'une petite quantité de sel double ait été oxydée à l'état de sulfo-aluminate et ait ainsi échappé au dosage par l'iode. Mais en tout cas la méthode n'a pas permis d'aboutir à une composition sensiblement différente du précipité primitif.

Action du saccharate de calcium.

La présence de saccharate de calcium dans les liqueurs d'aluminate amène un retard très marqué dans la précipitation des aluminates hydratés simples. Elle empêche quelquefois même la précipitation. Mais quand la quantité de saccharate est suffisante il se forme au bout de quelque temps un précipité.

Voici le résultat qui a donné le résultat le plus élevé en sel double.

Le saccharate employé dans ces expériences était du saccharate monocalcique précipité par action de l'alcool sur une solution de saccharose saturé de chaux. Le saccharate monocalcique placé dans l'eau, a donné une solution de 32 gr. au litre, c'est-à-dire un peu moins que déci-normale.

Les résultats de la précipitation par mélange avec la solution d'aluminate de calcium, ont été :

Titre en saccharate de la liqueur-mère :

$$\theta = 0,05$$

Précipité : $3\ CaO.Al^2O^3.0,3\ (C^{10}H^{22}O^{11})\ CaO$

Avec des solutions simplement sucrées et saturées de chaux, on peut obtenir des concentrations supérieures, mais tout le sucre n'est pas à l'état de saccharate défini ; il se produit un équilibre entre le sucre et la chaux dissous, différent pour chaque concentration en sucre.

Deux de ces solutions, très concentrées, après mélange avec des solutions d'aluminate, ont donné les résultats suivants :

1^o concentration en sucre de la liqueur-mère :

34 gr. 4 au litre (liqueur presque déci-normale).

le précipité contient 0,62 mol. de saccharose pour 1 mol. de $(3CaO.Al^2O^3)$

2^o concentration en sucre de la liqueur-mère

24 gr. en 125 cmc. (. . [0,3)

le précipité contient 0,81 mol. de saccharose pour 1 mol. de $(3CaO.Al^2O^3)$.

Avec certains sels de calcium peu solubles, dont le sel double est peu stable, il n'a pas été possible d'isoler le composé alumineux complexe. A la limite de concentration du sel, il précipite un mélange d'aluminate de calcium et de sel double.

ANALOGIES ENTRE LES ALUMINATES DE CALCIUM COMPLEXES ET LES APATITES

On peut rapprocher tous les aluminates simples et complexes de la famille des apatites. Il n'est pas sans intérêt de retrouver dans ces espèces naturelles et dans les sels doubles, les mêmes formes de combinaisons.

Les apatites sont comme les sels doubles, des composés d'addition. Le phosphate tricalcique, au lieu de l'aluminate tricalcique est le radical simple auquel s'accrole le sel de calcium.

Les variétés fluorées et chlorées des apatites cristallisent dans

le système hexagonal et se présentent en fines aiguilles comme les aluminates complexes.

Il existe deux formes possibles de combinaisons des sels de calcium avec le phosphate tricalcique, dont les types chlorés sont l'apatite chlorée : $\text{CaCl}^2.3(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$, et la wagnerite $\text{CaCl}^2(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$. Ces deux sortes de sels, différant entre eux par la teneur relative en sel de calcium, sont comparables aux deux séries de sels doubles.

Enfin l'oxyapatite $\text{CaO}.3(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$, correspondrait à l'aluminate tétracalcique des combinaisons alumineuses.

Toutes ces analogies, qui rattachent les aluminates simples et complexes aux apatites, les font dériver également d'une loi commune de groupement chimique ; elles montrent la cohérence de l'ensemble de ces combinaisons.



V

Action des sels de calcium insolubles.

Les sels de calcium dont l'action a été envisagée jusqu'ici, étaient solubles à un plus ou moindre degré. Ils pouvaient réagir en solution sur les aluminates de calcium en donnant un sel double, moins soluble que le sel de calcium correspondant. On peut se demander si les sels de calcium insolubles, par une voie plus ou moins indirecte ne se combineraient pas de la même façon aux aluminates de calcium. La formation de ces aluminates complexes tout à fait insolubles, s'accompagnant sans doute d'un phénomène de prise, seraient d'un grand intérêt dans la chimie des ciments.

Les sels de calcium insolubles ne peuvent pas agir directement sur les aluminates de calcium, ou leur action ne peut être qu'un effet de contact extrêmement lent et limité qui ne peut être étudié ici. On peut essayer cependant de faire entrer le sel de calcium en combinaison avec le radical tricalcique, par l'intermédiaire des sels de potassium ou de sodium qui sont solubles. La substitution du sel de sodium ou de potassium au sel de calcium ne change pas le degré d'alcalinité du milieu qui est nécessaire à la précipitation. Si le sel double peut se former, le sel de soude ajouté à la solution d'aluminate, contenant également un grand excès de chaux, précipite l'aluminate à l'état de sel calcaire complexe, ainsi que l'ont fait MM. LAFUMA et LANSING S. WELLS pour le chloro-aluminate de calcium.

Les sels dont l'action a été envisagée ici ont été l'oxalate neutre de sodium, le phosphate trisodique, l'arsénite de sodium.

Si j'ai repris l'action bien connue de l'oxalate de sodium sur

un sel de calcium, c'est pour bien déterminer les caractères qui accompagnent, dans ce cas particulier, la précipitation de l'oxalate de calcium. On doit retrouver avec les autres sels de calcium insolubles, des résultats analogues.

Action de l'oxalate de sodium.

Essai I. — Le premier essai a été effectué avec un excès d'oxalate de soude par rapport à la chaux.

L'analyse a été faite au bout de deux jours.

	Composition initiale du mélange	Analyse liqueur	Précipité
<i>CaO</i>	0,002166	0	0
<i>Al²O³</i>	0,0060	alcalinité Cte	0
<i>(CO²)² Ca</i>	0,010	0,0040	totalité du précipité

Essai II. — Le second essai a été fait avec une quantité insuffisante d'oxalate pour précipiter toute la chaux.

	Composition initiale du mélange	Analyse liqueur	Partie du précipité
<i>CaO</i>	0,0100	<i>CaO + Na²O</i> = 0,0084	0,00076
<i>Al²O³</i>	0,002166	0,0016	0,00025
<i>(CO²)² Ca</i>	0,0050	0	0,00074

Lorsque l'oxalate de sodium est en excès, toute la chaux précipite à l'état d'oxalate de calcium ; lorsque l'oxalate est en quantité insuffisante pour précipiter toute la chaux, tout l'oxalate disparaît de la liqueur pour donner de l'oxalate de calcium, et une partie de la chaux en excès précipite avec une partie de l'alumine à l'état d'aluminate de calcium.

Action de l'arsénite de sodium.

Essai I. — L'arsénite est en excès.

	Composition initiale du mélange	Analyse liqueur	Partie du précipité
<i>CaO</i>	0,0083	0	<i>CaO</i> totale : 0,00088
<i>Al²O³</i>	0,0025	0,0026	0
<i>As²O³</i>	0,00644	0,0038	0,000318

Le précipité est tout entier à l'état d'arsénite de calcium ; la formule obtenue est très proche de celle de l'arsénite tricalcique.

Essai II. — La quantité d'arsénite de sodium est insuffisante pour précipiter toute la chaux.

	Composition initiale du mélange	Analyse liquideur	Partie du précipité
	—	—	—
<i>CaO</i>	0,0136	<i>CaO</i> + <i>Na²O</i> = 0,0062	0,0065
<i>Al²O³</i>	0,0025	0,00145	0,00063
<i>As²O³</i>	0,00322	0,0003	0,00183

Le précipité renferme donc de l'arsénite de calcium de la formule précédente, de l'aluminate de calcium et de l'alumine.

Action du phosphate trisodique.

Le phosphate d'alumine et le phosphate de calcium étant insolubles, le précipité doit en contenir un mélange. (Le phosphate employé n'a pas sa troisième valence totalement saturée en soude).

Essai I. — Le phosphate est en excès.

	Composition initiale du mélange	Analyse liquideur	Partie du précipité
	—	—	—
<i>CaO</i>	0,0083	0	<i>CaO</i> de la 3 ^e acidité 0,00001
<i>Al²O³</i>	0,0025	0	
<i>P²O⁵</i>	0,0062	0,00052	0,000456

La troisième acidité de l'acide phosphorique n'est pratiquement pas utilisée.

L'acide phosphorique s'est combiné à toute la chaux et à toute l'alumine, pour donner des phosphates de chaux et d'alumine (deux valences seulement étant saturées).

Essai II. — Le phosphate est en quantité insuffisante.

	Composition initiale du mélange	Analyse liqueur	Partie du précipité
<i>CaO</i>	0,0136	$CaO + Na^2O = 0,0100$	alcalinité à phtal. 0,00038 eq.
Al^2O^3	0,0025		alcalinité à hélianthine 0,00115 eq.
P^2O^5	0,0031	0	0,000133

La troisième acidité de l'acide phosphorique est non seulement saturée, mais il y a un excès de chaux et d'alumine, qui doivent être combinés à l'état d'aluminate de calcium.

Les trois sels de sodium envisagés ont donné des résultats analogues qui permettent de généraliser.

Les sels de sodium, dont le sel de calcium est insoluble agissant sur les aluminates de calcium, dans les conditions de précipitation des sels doubles, ne donnent pas de sels doubles. Ils se combinent à la chaux, pour donner tout d'abord, et de préférence à toute autre réaction, le sel de calcium insoluble. Lorsque le sel de sodium est en excès, toute la chaux est précipitée ; lorsqu'il est en défaut par rapport à la chaux, tout le radical acide disparaît de la liqueur et se précipite avec la quantité de chaux correspondante. L'excès de chaux peut dans ce dernier cas se combiner alors à un peu d'alumine pour donner de l'aluminate de calcium hydraté. Mais on obtient toujours, pur ou mélangé à d'autres corps insolubles, le sel de calcium insoluble correspondant.



VI

Aspect des sels doubles au microscope. Vérification aux rayons X.

Les méthodes physiques se prêtent assez mal à une interprétation dans ces systèmes de sels complexes.

Cependant le simple examen au microscope donne des renseignements utiles. Tous les cristaux de sels doubles, comme il a été reconnu pour le sulfo-aluminate de calcium, sont biréfringents. Les photographies suivantes montrent l'aspect de quelques-uns des sels obtenus. Ils présentent tous l'allongement en aiguilles auquel M. LE CHATELIER a attribué le durcissement après la prise des corps hydrauliques. La forme des cristaux, leur groupement, dépendent de la concentration de la solution. Le groupement en sphérolithes a lieu dans des solutions riches en sel de calcium, tandis que les cristaux isolés, généralement plus volumineux, correspondent à des solutions moins concentrées.

Comme méthode de contrôle de l'existence des composés définis, j'ai eu recours à l'analyse aux rayons X. On sait qu'on n'obtient de clichés nets que pour des doses massives. J'ai donc soumis à ce contrôle des échantillons de sels purs.

Je dois à l'obligeance de M. Bassière les clichés suivants, qui donnent les diagrammes aux rayons X, de la chaux, de l'alumine, de l'aluminate tétracalcique hexagonal, de l'aluminate tricalcique cubique, et enfin des principaux sels doubles.

Une série de clichés a été également faite avec des aluminates de compositions allant de l'aluminate tétracalcique pur à des

aluminates de moins en moins calciques, examinés peu de temps après leur précipitation, dans le but de retrouver les autres aluminates décrits par les auteurs. Les résultats obtenus ont été particulièrement intéressants.

Ces clichés présentent tous le même diagramme, qui est celui donné ci-joint pour l'aluminate tétracalcique. Mais les raies en sont plus floues à mesure que la teneur en chaux de l'aluminate considéré diminue ; en même temps apparaissent quelques raies de l'alumine.

Il ne peut être question dans ces précipités de mélange entre chaux et alumine parce qu'on ne retrouve pas sur les clichés les raies de la chaux qui sont très nettes. Non plus que de solution solide de chaux et d'alumine, parce qu'on retrouverait plus ou moins déformé, le spectre de l'un des constituants. Il y a donc un composé défini et un seul. Et tout porte à croire qu'il s'agit de l'aluminate tétracalcique qui, dans toute la série des aluminates trouvés par les différents auteurs, marque la saturation de combinaison de l'alumine par la chaux. Les autres aluminates, de même forme cristalline, appartenant au système hexagonal, ainsi qu'on peut le constater au microscope, de même structure moléculaire, ainsi que le révèlent les rayons X, ne seraient qu'un mélange d'alumine et d'aluminate tétracalcique. Le mélange serait d'autant riche en aluminate tétracalcique, et par conséquent le spectre aux rayons X d'autant plus net que le rapport moléculaire CaO/Al^2O^3 , du précipité obtenu, serait plus voisin de quatre.

Le spectre aux rayons X de l'aluminate cubique de Thorwaldson a donné un diagramme absolument différent du précédent et différent de ceux de la chaux et de l'alumine.

De ces observations et des travaux sur l'aluminate cubique on peut conclure que dans les réactions d'équilibre entre chaux et alumine, il se forme d'abord de l'aluminate tétracalcique hexagonal plus ou moins mélangé d'alumine. Ces mélanges évoluent ensuite, plus ou moins rapidement, selon les conditions de milieu et de température, vers l'aluminate tricalcique cubique, qui serait la forme stable des aluminates de calcium.

Il n'existerait que deux aluminates : l'aluminate tétracalcique hexagonal, l'aluminate tricalcique cubique.

Il faut remarquer que ces conjectures, tirées de l'examen aux rayons X, sont parfaitement en accord avec les expériences chimiques précédentes.

Les réactions d'équilibre entre chaux et alumine n'avaient jamais donné de résultats nets quant à des aluminates moins calciques que l'aluminate tétracalcique ; seul l'aluminate tétracalcique s'est trouvé bien défini.

De plus l'étude des sels doubles éclaire un peu la question des aluminates simples. L'aluminate tétracalcique étant le seul aluminate hexagonal, se rapproche définitivement des sels de la première série de sels doubles, et par sa forme cristalline, et par son aptitude à se présenter sous des formules moins calciques, comme les sels doubles se présentent impurs sous des formules qui ne sont pas saturées en sel de calcium.

L'aluminate tricalcique est la forme stable que révèle le groupement alumineux $Al^2O^3.3CaO$, dans tous les sels doubles à quelque série qu'ils appartiennent.

Les diagrammes aux rayons X des sels doubles montrent que ceux-ci sont bien des corps définis, non des mélanges ou des solutions solides d'aluminate tricalcique et du sel de calcium correspondant. Un travail comportant la seule étude de ces diagrammes serait intéressante, mais elle dépasserait ici le cadre proposé.

L'étude aux rayons X a donc confirmé et éclairé sur quelques points les résultats de l'analyse chimique.



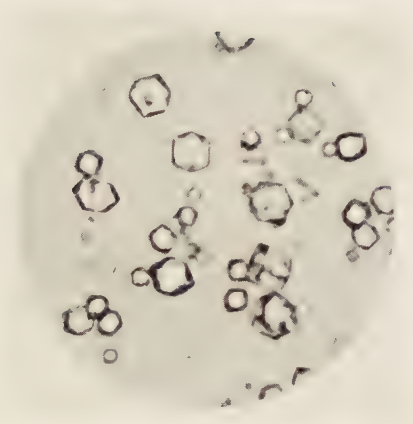


FIG. 1. — Aluminate tricalcique cubique
g = 450.

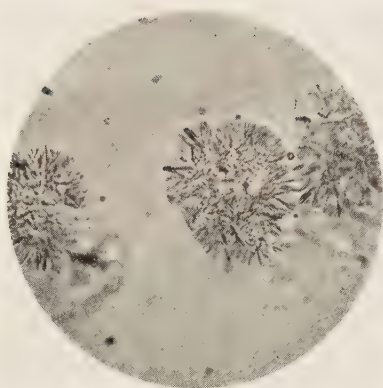


FIG. 2. — Aluminate tétracalcique hexagonal
g = 450.



FIG. 3. — Chloro-aluminate de calcium
g = 450.

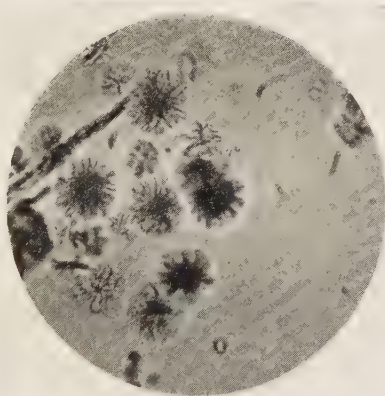


FIG. 4. — Bromo-aluminate de calcium
g = 450.

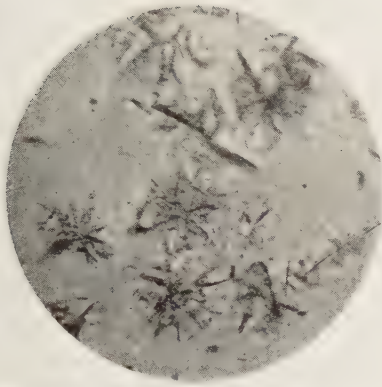


FIG. 5. — Iodo-aluminate de calcium
g = 450.

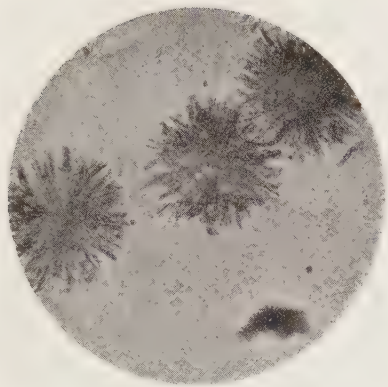


FIG. 6. — Nitro-aluminate de calcium
g = 450.

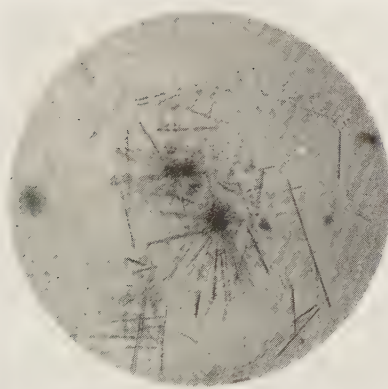


FIG 7. — Sulfo-aluminate de calcium
g = 110.

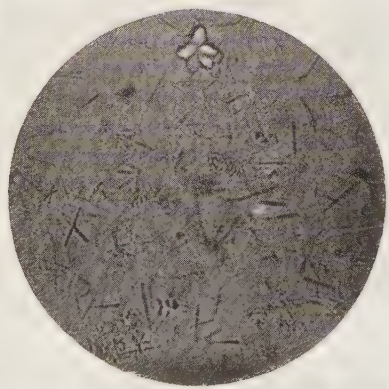


FIG. 8. — Chromo-aluminate de calcium
g = 450.

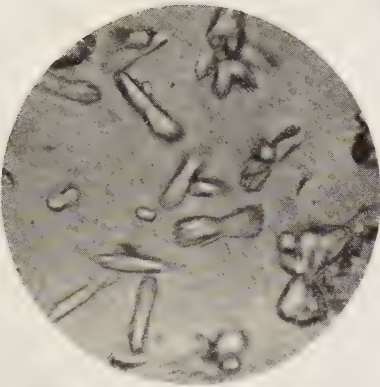


FIG. 9. — Sélénio-aluminate de calcium
g = 450.

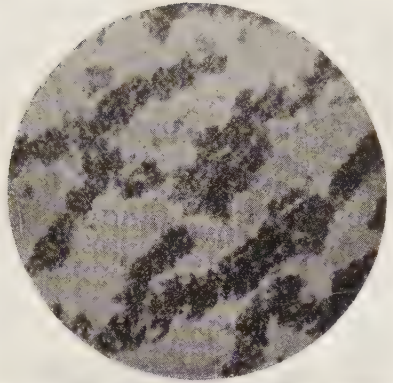


FIG. 10. — Permangano-aluminate de calcium
g = 450.

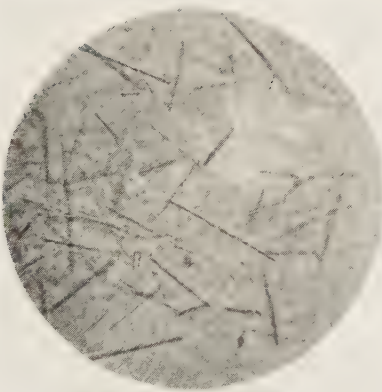


FIG. 11. — Formio-aluminate de calcium
g = 600.

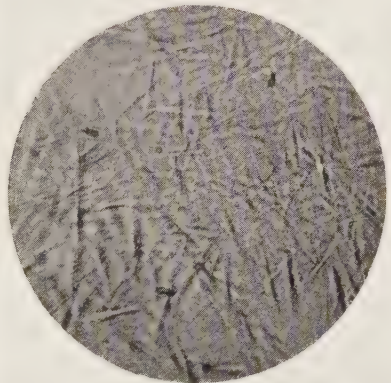


FIG. 12. — Propiono-aluminate de calcium
g = 600.



Chaux.



Alumine.



Aluminate tricalcique cubique.



Aluminate tétracalcique d'aspect hexagonal.



Chloro-aluminate de calcium.



Nitro-aluminate de calcium.



Sulfo-aluminate de calcium.



Formio-aluminate de calcium.

VII

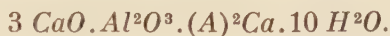
Conclusion.

L'étude précédente a mis en évidence toute une classe de composés définis.

Elle reconnaît l'existence du composé fondamental, l'aluminate tricalcique cubique, qui ne se forme pas tout d'abord dans les réactions entre chaux et alumine, mais qui est le produit d'évolution de leurs combinaisons immédiates.

Elle établit l'existence de deux séries de sels doubles, qui sont des composés d'addition de l'aluminate tricalcique et des sels solubles de calcium.

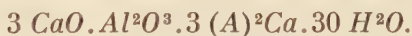
1° La première série de sels doubles a pour formule générale :



où (A) peut être *Cl*, *Br*, *I*, (*NO*³), (*NO*²).

L'aluminate tétracalcique, seule forme définie des aluminates de calcium hexagonaux, appartient également à cette série.

2° La deuxième série de sels doubles a pour formule générale :



Tous ces sels doubles révèlent la stabilité du groupement alumineux $3 \text{ CaO} . \text{Al}^2\text{O}^3$. Leur formule est analogue à celle des apatites.

L'existence des composés précédents a été contrôlée aux rayons X.

Les aluminates de calcium complexes ont fait l'objet principal de ce travail. Leur formation exige, outre un excès de chaux, un grand excès de sel de calcium par rapport aux conditions théo-

riques. Au-dessous d'une concentration limite en sel de calcium, la proportion du sel de calcium dans le sel double est fonction de sa concentration dans la liqueur-mère ; au-dessus de cette concentration, on n'obtient plus que le sel double pur. Celui-ci marque la limite de saturation de l'aluminate tricalcique par le sel de calcium correspondant.

L'étude de l'équilibre de l'aluminate de calcium complexe avec ses constituants a conduit à envisager trois systèmes univariants pour lesquels les courbes représentant les concentrations en chaux et en sel de calcium dans la liqueur ont été tracées. Ces courbes vérifient d'une part l'existence du sel double défini et donnent d'autre part le degré de stabilité du sel dans les milieux étudiés.

Ce travail signale également l'action très différente des sels de calcium, suivant qu'ils sont solubles ou insolubles, sur les aluminates de calcium.

1^o Les sels solubles de calcium se combinent aux aluminates pour donner des sels doubles, composés d'addition de l'aluminate tricalcique et du sel de calcium, suivant l'action précédemment indiquée.

2^o Les sels de sodium, dérivés d'un acide dont le sel de calcium est insoluble, décomposent au contraire les aluminates. Le radical acide s'empare de la chaux pour donner tout d'abord, et jusqu'à disparition complète dans la solution, soit de la chaux, soit du radical acide envisagé, le sel de calcium insoluble correspondant.

Parmi les conséquences d'ordre pratique qui résultent de ces dernières observations, il faut au moins noter deux points essentiels.

1^o Le mode d'action différent suivant le radical, des eaux chargées de sels, sur les ciments à base d'aluminate de calcium ; les unes comme les eaux sulfatées donnent naissance à un nouveau composé défini qui est lui-même un ciment ; les autres comme les eaux phosphatées n'agissent que sur certains éléments,

pour donner au moins un sel insoluble, inerte au point de vue hydraulique.

2^o Par ces mêmes actions, s'explique le mécanisme de prise de certains liants hydrauliques complexes à base de sels de calcium. Certains sels de calcium sont capables de se combiner aux aluminates pour donner un nouveau liant, plus stable que le composé primitif. De cet ordre sont les ciments sursulfatés.

D'autres radicaux ont pour seule action de s'emparer de la chaux en excès de l'aluminate, à la façon du gaz carbonique de l'air ; ils donnent un sel de calcium insoluble, qui n'agit sur le ciment que comme corps inerte de protection. Cette protection peut être d'ordre chimique, exemple la stabilité des sels insolubles de calcium vis-à-vis des sels de magnésium ; elle peut être d'ordre physique, ces sels en poudre impalpable forment un colmatage diminuant la porosité. Certains brevets récents couvrent l'emploi de proportions définies d'acide arsénieux, phosphorique, etc., dont le rôle se trouve ainsi défini.

Il semble que la concentration relative de ces derniers doive être limitée par la nécessité de ne pas abaisser au delà d'un certain chiffre, la quantité de chaux capable de réagir au cours de la prise et du durcissement.



VIII

Moyens de recherches et méthodes d'analyse.

Les moyens de recherches, au cours de ce travail, se sont limités aux méthodes chimiques ; et les résultats acquis ont été contrôlés par l'analyse aux rayons X.

J'avais constaté, dès les premières expériences, que la formation des aluminates complexes, objet principal de ce travail, était tout d'abord une question de concentration ; et en précisant davantage, que l'alcalinité du milieu n'était pas un facteur plus important que la concentration en sel de calcium.

Ceci m'a conduit à éliminer, comme moyen d'investigation, la méthode de mesure des pH , jusqu'ici seule employée avec l'analyse chimique dans l'étude des aluminates simples. Ces mesures, qui sont peut-être légitimes dans le cas des aluminates simples où l'alcalinité du milieu se confond sans doute avec la teneur en chaux, ne doivent donner dans des systèmes où entrent d'autres variables, que des notions insuffisantes.

Voulant faire une étude d'ensemble, j'ai dû me limiter à l'investigation par méthodes chimiques, seules capables ici de déterminer la concentration des liqueurs en chaque élément et de vérifier la teneur des précipités. Les rares méthodes physiques applicables à ces systèmes complexes, ne peuvent être employées que comme moyen de contrôle pour préciser des points spéciaux, et ultérieurement aux méthodes chimiques.

J'ai employé l'analyse aux rayons X pour vérifier avec une certitude dont est alors incapable l'analyse chimique, et par une méthode totalement différente, l'existence comme composés définis, de quelques-uns des sels que l'analyse chimique avait proposés.

MÉTHODES D'ANALYSE.

Les méthodes volumétriques ont été employées de préférence pour la fidélité des résultats. Elles sont particulièrement indiquées ici où l'alumine existe à côté de la chaux, les dosages gravimétriques chaux-alumine étant sujets à erreur, à cause de la facilité d'entraînement de la chaux par l'alumine. La sensibilité des méthodes volumétriques s'est trouvée suffisante ; pour éliminer les causes d'erreur dues aux diverses solutions, je les ai rapportées à une liqueur de carbonate de soude et vérifiées autant que possible les unes par les autres.

Pour le dosage de la chaux et de l'alumine dans le radical $Al^2O^3.3CaO$, j'ai employé la méthode mise au point par M. NORTH et pratiquée par M. LAFUMA. La chaux est dosée par une liqueur acide décinormale, en présence de phénolphtaléine ; puis à sa suite, dans la même liqueur, l'alumine en présence d'hélianthine. Les principales causes d'erreur, dans ce mode de dosage, ne viennent pas tant de la méthode elle-même que des altérations que peut subir la prise d'essai. Si on filtre les liqueurs, un peu de la chaux est absorbée par le filtre. On peut pour y remédier faire passer une certaine quantité de liquide sur le filtre pour le saturer vis-à-vis de cette concentration en chaux, et ne prendre qu'un filtrat suivant ; mais le mieux si la solution est claire, est de prélever sans filtration. La carbonatation introduit une cause d'erreur dans le dosage titrimétrique en présence de phénol-phtaléine, de la chaux des précipités ; il est indispensable d'analyser immédiatement après filtration et essorage.

La chaux totale, comprenant celle du radical alumineux et celle du sel de calcium, a été dosée gravimétriquement par l'oxalate d'ammonium.

Le chlorure, le bromure, l'iodure, ont été dosés par une solution titrée de nitrate d'argent en liqueur neutre avec le chromate de potassium comme indicateur. La solution de nitrate d'argent avait été vérifiée par la solution décinormale d'acide chlorhydrique.

J'ai employé pour le nitrate, la méthode de FERDINAND JEAN,

signalée par CARNOT. Elle repose sur l'oxydation des sels cuivreux par les nitrates à l'ébullition, en milieu *HCl* concentré et réduction ultérieure des sels cuivriques par l'acide arsénieux. Un essai préalable, avec une quantité mesurée d'acide nitrique décimal, permet le titrage de l'acide arsénieux. Cette méthode ne donne de résultats exacts qu'avec des composés rigoureusement exempts de fer, et ne pourrait être employée par exemple dans une analyse de ciment. Une précaution essentielle est de ne pas diluer les liqueurs afin de rester toujours en milieu chlorhydrique concentré. Il faut en outre maintenir la liqueur à l'ébullition jusqu'à la fin du titrage par l'acide arsénieux.

Le sulfate a été pesé à l'état de sulfate de baryum, après précipitation par le chlorure de baryum.

Le nitrite a été titré par le permanganate de potassium.

Le chromate se dose très simplement en ajoutant un excès de sel ferreux et en titrant en retour l'excès de sel ferreux par le permanganate de potassium.

Le permanganate a été titré par l'oxalate de sodium en milieu sulfurique.

Le séléniate a été réduit par le sulfite en présence d'acide chlorhydrique ; et le sélénium filtré et pesé selon la méthode de CHESNEAU.

Pour le dosage du sulfite, j'ai employé l'iode en solution titrée, en versant le sulfite dans l'iode ; puis en finissant la décoloration de l'iode par une solution titrée d'hyposulfite.

L'iodate a été décomposé par l'iodure de potassium, en présence d'acide sulfurique, et l'iode mis en liberté a été titré par l'hyposulfite.

En liqueur alcaline, le formiate a été traité à chaud par un excès de liqueur permanganique, et l'excès a été dosé par l'oxalate de sodium titré.

Dans l'étude des autres sels doubles à base de sels organiques de calcium, acéto-aluminate de calcium et propiono-aluminate de calcium, j'ai dosé la chaux du radical alumineux par une solution de phosphate monosodique, préalablement titrée par l'eau de chaux. L'exactitude des résultats a été vérifiée par

titrage à l'acide chlorhydrique *O, I N.* L'emploi de phosphate monosodique présentait l'avantage de permettre sur la même prise d'essai le dosage ultérieur de l'acétate ou du propionate par distillation en présence d'acide chlorhydrique.

Enfin le phosphate a été transformé en phosphomolybdate d'ammonium ; le précipité dissout dans un excès de soude et la soude libre titrée par un acide décinormal.

L'oxalate a été dosé par la solution titrée du permanganate.

L'acide arsénieux, en solution sulfurique, a été traité par un excès de permanganate et l'excès de permanganate titré à son tour par le sulfate ferreux.

CONDITIONS DES EXPÉRIENCES.

La préparation des aluminates hydratés simples ou complexes, a toujours été faite à partir de solutions limpides, afin d'éliminer les difficultés d'analyse qu'entraîne le mélange au produit ultime, d'une matière première à l'état solide.

Les solutions nécessaires à cette préparation ont été : des solutions d'aluminate de calcium, de l'eau de chaux, des solutions de sels de calcium.

Les aluminates de calcium hydratés étant peu solubles, il est préférable d'avoir recours aux aluminates anhydres. Ceux-ci donnent avec l'eau des solutions métastables d'aluminate, de concentration suffisante.

Quelques précautions sont à observer dans leur emploi. Lorsque la solution est trop concentrée ou depuis trop longtemps filtrée, l'aluminate en solution tend à précipiter à l'état d'aluminate cristallisé, hydraté, plus ou moins mélangé d'alumine. Ces germes cristallins favorisent, même après mélange avec les autres solutions, la formation de l'aluminate de calcium hydraté, aux dépens du sel double. Aussi est-il nécessaire pour obtenir un précipité pur, d'employer des solutions dont la concentration soit assez faible pour permettre leur mélange avec les autres liqueurs avant l'apparition de tout germe de cristallisation ; il faut en outre les employer fraîchement préparées.

Pour obtenir de telles solutions d'aluminate de calcium on est parti de ciment fondu. L'expérience a montré que la quantité de 10 gr. de ciment fondu dans un litre d'eau, après agitation d'une heure et filtration, donnait des solutions de concentration favorable à la préparation des corps proposés. La solution d'aluminate est ensuite titrée, et mélangée avec les autres solutions en quantité calculée d'après leurs concentrations respectives.

Les aluminates simples et complexes étant attaqués par l'acide carbonique de l'air, les précipitations doivent être effectuées par mélange rapide, et les flacons immédiatement bouchés et paraffinés.



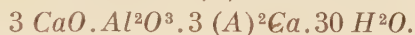
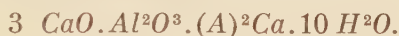
IX

Résumé.

Ce travail établit :

1° L'existence de l'aluminate tricalcique cubique, et de l'aluminate tétracalcique hexagonal, seule forme définie des aluminates hexagonaux.

2° La formation, suivant le sel de calcium envisagé, de l'un des deux types de sels doubles :



par action des sels de calcium solubles sur les solutions d'aluminate.

3° Les conditions de précipitation de chaque sel double, et les courbes donnant les teneurs en chaux et en sel de calcium dans les solutions, pour les trois systèmes univariants correspondant à l'équilibre du sel double avec ses constituants.

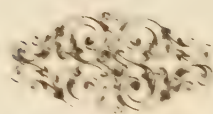
4° L'action des sels de sodium dérivés d'un acide dont le sel de calcium est insoluble, sur ces mêmes solutions d'aluminate.

Il met en évidence, d'une part, la filiation de tous les composés définis établis précédemment, et d'autre part la différence d'action sur les solutions d'aluminate des sels de calcium solubles ou insolubles, et quelques applications à la chimie des ciments.



TABLE DES MATIÈRES

I. Plan historique	1
II. Essais d'identification des aluminates simples	13
III. Etude des sels doubles : sels de la première série	16
IV. Etude des sels doubles : sels de la deuxième série	35
V. Action des sels insolubles de calcium	58
VI. Aspect des sels doubles au microscope. Vérification aux rayons X	62
VII. Conclusion	65
VIII. Moyens de recherches. Méthodes d'analyse	68
IX. Résumé.	73



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Pyrométrie optique

Vu et approuvé :

Paris, le 24 novembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

